Propionylphenylessigester

und seine

Reaktionsprodukte

mit

Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Heinrich Feuchter
aus Zuffenhausen

AGAD. LAUD DAT. BIBL.

Tübingen
Verlag von Franz Pietzcker
1903.

Von der Fakultät angenommen den 25. Februar 1903.

Druck von O. Riecker's Buchdruckerei (Inh.: A. & S. Weil) in Tübingen.

Meinen Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr Otto Dimroth ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die reiche Anregung, deren ich mich im Verlaufe der Arbeit erfreuen durfte, sowie Herrn Prof. Dr W. Wislicenus meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0135

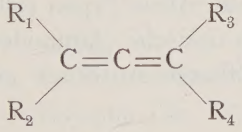
Einleitung.

Die von Pasteur und van't Hoff eingeführte Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom bildet durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt die Grundlage unserer modernen Anschauungen in der Stereochemie des Kohlenstoffs.

Eine Erweiterung fand diese Hypothese durch Uebertragung auf Kohlenstoffdoppelbindung und auf Ringsysteme. Es ist die geometrische oder Cis-Trans Isomerie.

Van't Hoff[1]) machte endlich auf die Kombinationen aufmerksam, in denen mehrere doppelte Bindungen vorkommen. Es ist besonders die zu erwartende Stereoisomerie bei einem System aus drei durch 2 Doppelbindungen verbundenen Kohlenstoffatomen. Es ist die

Stereoisomerie bei Allenderivaten



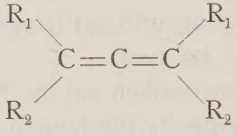
Denkt man sich aus den Tetraëdermodellen von drei Kohlenstoffatomen ein Allenderivat zusammengesetzt, und tragen die 4 Endvalenzen des Allenskeletts 4 unter sich verschiedene Radikale, so ist leicht einzusehen, dass man durch Vertauschung der Radikale an einem Ende der Allen-Kohlenstoffkette zu zwei Spiegelbildformen gelangen kann. Allenderivate sind also ebenso einer molekularen Asymmetrie fähig, wie das einfache Kohlenstoffatom.

Das Sphenoid-Modell für den Allen-Typus.

Um ein besseres Verständnis für die hier obwaltenden räumlichen Lagerungsverhältnisse zu gewinnen, denkt man sich durch

1) Die Lagerung der Atome im Raume, deutsch von Herrmann 1877 p. 14 ff.

je drei Endpunkte der Endvalenzen des Allenskeletts die Ebenen gelegt. Man erhält so ein Sphenoid. Dieses unterscheidet sich krystallographisch von dem Tetraëder durch eine niederere Symmetrie. Diese aber bedingt ihrerseits wieder in Bezug auf Asymmetrie des Modells eine grössere Allgemeinheit dem Tetraëder eines einzelnen Kohlenstoffatoms gegenüber. Zur Erzeugung eines asymmetrischen Allenderivates fällt hier die Forderung weg, die wir an das asymmetrische Kohlenstoffatom stellen müssen, nämlich, dass alle 4 Valenzen des Modells 4 verschiedene Radikale tragen. Sofern die beiden Enden des Allen-Sphenoids nur unter sich ungleiche Radikale tragen, genügen im ganzen drei, ja schon zwei verschiedene Radikale, welche — ein- bezw. zweimal wiederholt — um das Modell herumgruppiert, bereits eine Asymmetrie im Moleküle des Allens hervorzurufen im stande sind.



Diese Verallgemeinerung bei den Allenderivaten ist ein neues Moment, welches im Verein mit dem vierfach verschieden substituierten Allen einen wertvollen Prüfstein auf die Hypothese van't Hoff's abgeben kann.

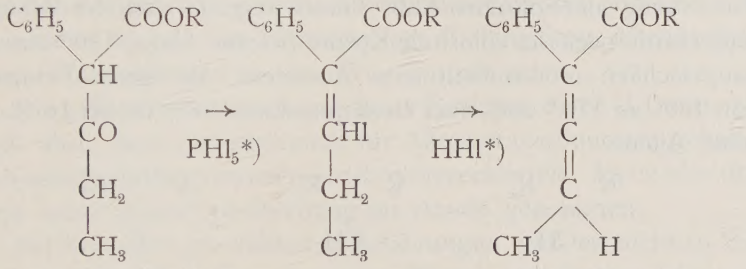
Die Asymmetrie dieser Allen-Typen sollte auch in diesen Fällen durch die Fähigkeit, in optische Antipoden spaltbar zu sein, zu einem experimentell prüfbaren Ausdruck gelangen.

Allgemeiner Teil.

Die in der Einleitung entwickelte Idee sollte in dieser Arbeit verwirklicht werden.

Die Aufgabe, die zunächst zu lösen war, war die einer Synthese einer Allencarbonsäure.

Um direkt ein asymmetrisches Allenderivat zu erhalten, wurde als Ausgangsmaterial Propionylphenylessigester gewählt, der nach folgendem Schema der Reaktion unterworfen werden sollte:



Propionylphenylessigester asymmetr. Allencarbonsäureester

*) Hl = Halogen (Br, Cl).

Daraus ergeben sich zwei Teile:

1) die Halogenisierung des β-Ketoesters (PBr_5 — PCl_5)
2) die Versuche zur Halogenwasserstoffabspaltung.

Für eine Halogenwasserstoffabspaltung bietet erfahrungsgemäss das Brom eine grössere Beweglichkeit als das Chlor.

a) Die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Propionylphenylessigester sollte nach Analogie der Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids auf Acetessigester verlaufen, wie in obigem Schema angedeutet ist. — Dass Phosphorpentabromid mit Ketosauerstoff reagiert, ist in einzelnen Fällen bekannt.

Die experimentelle Prüfung dieser Reaktion lieferte jedoch ein anderes Resultat. Phosphorpentabromid wirkt wie Phosphortribromid

plus Brom. Brom substituiert Wasserstoff. Es werden nur Bromsubstitutionsprodukte, bezw. deren weitere Zersetzungsprodukte erhalten. — Für die Bildung eines β-bromierten ungesättigten Esters liegt kein Anhalt vor.

Dadurch aber ist von zwei Wegen, welche das Reaktionsschema verwirklichen sollten, schon derjenige abgeschnitten, welcher a priori für das Zustandekommen einer Allendoppelbildung die grösste Aussicht gewährte. Es musste also der zweite Weg begangen werden.

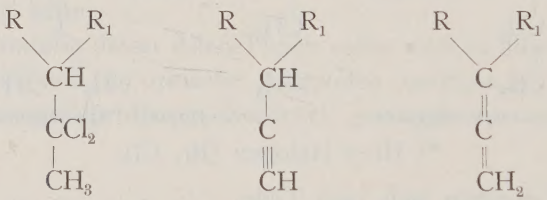
b) Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester verläuft der Reaktion mit Acetessigester entsprechend, insofern als ein Homologes der β-Chlorcrotonsäure gebildet wird:

$$CH_3\,CH_2\,CCl = C(C_6H_5)\,COOH$$

α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure

Mit dieser Säure wurden folgende Versuche angestellt.

Ipatiew[1]) bezw. Faworsky[1]) fanden, dass die Reaktionsprodukte von Ketonen mit Phosphorpentachlorid, die Ketochloride, der Einwirkung alkoholischen Kalis unterworfen je nach der Reaktionstemperatur zweierlei chlorfreie Körper liefern. Unter 140° entstehen hauptsächlich monosubstituierte Acetylene, bei einer Temperatur von 150 bis 170° und einer Reaktionsdauer von 12 bis 16 Stunden reine Allene:



Ketochlorid — Acetylen- bis 140° — Allenkohlenwasserstoff 150—170°

Es findet bei 150—170° eine Isomerisation der ursprünglich gebildeten Acetylene statt.

Es ist dies eine auf mehrere Fälle angewandte Methode zur Darstellung von Allenkohlenwasserstoffen.

Nach dieser Methode wurde nun zuerst eine Chlorwasserstoffabspaltung angestrebt. Der Erfolg war ein negativer. Es wurde stets ein Austausch des Chloratoms gegen Aethoxyl konstatiert. — Zur näheren Untersuchung dieser Aethoxykörper wurde die bessere

1) Journ. f. pr. Ch. 60, 519 (1899).

Darstellungsmethode mit alkoholischem Natriumalkoholat unternommen.

Ein weiterer Versuch wurde mit Chinolin und Pyridin angestellt. Letzteres reagiert nicht, ersteres bei einer Temperatur, bei der totale Zersetzung eintritt.

Nachdem diese Versuche nicht den gewünschten Erfolg hatten, wurde eine neue Aussicht eröffnet durch Auffindung des

α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureesters

$CH_3 — CH = CCl — CH(C_6H_5)COOR$.

Ein Versuch mit Pyridin und Chinolin hatte keinen Erfolg. — Alkoholisches Kali tauscht das Chlor sehr leicht gegen Aethoxyl aus.

Soweit gehen die in dieser Arbeit gemachten Versuche, zu einer Allencarbonsäure zu gelangen.

Zur Zeit, als die Arbeit in Angriff genommen wurde, war bekannt, dass man von Malonsäureester und Tetrachlorkohlenstoff[1]) ausgehend leicht und glatt zu Allentetracarbonester gelangen sollte. Es schien, als ob der synthetischen Bildung von Allenderivaten keine Schwierigkeiten in den Weg gestellt seien.

Die genauere Untersuchung dieser Reaktion durch O. Dimroth[2]) ergab aber, dass die irrtümlich für Allentetracarbonester gehaltene Verbindung Aethoxycumalindicarbonsäureester ist. Es ist also überhaupt keine Allendoppelbindung zu stande gekommen.

Mit den oben geschilderten Erfahrungen wird es nicht so leicht sein, — auf dem eingeschlagenen Wege wenigstens nicht — zu Allencarbonsäuren zu gelangen.

Allerdings sind die Versuche nach mancher Richtung hin noch mangelhaft und unvollständig geblieben.

Die isomere α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure, von deren Existenz Andeutungen vorliegen, konnte nicht in reinem Zustande isoliert werden. Versuche mit dieser Säure unterblieben daher, obgleich gerade sie der andern β-Chlor-Δ^1-säure gegenüber ein reaktionsfähigeres Chloratom zu besitzen scheint.

1) Zelinsky u. Doroschewsky Ber. 27, 3374 [1894].
2) Ber. 35, 2881 [1902].

Theoretischer Teil.

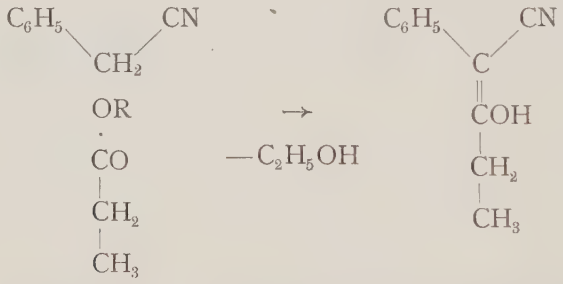
A.

Zur Darstellung des Propionylphenylessigesters.

Die Darstellung dieses β-Ketoesters geschieht durch Esterifikation des entsprechenden Nitrils, des

α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäurenitrils
(Enol-Propionylphenylacetonitril).

Dieses Cyanid (»Cyanbenzyläthylketon«) wurde von Walther und Schickler[1]) erhalten durch Kondensation von Benzylcyanid und Propionsäureester mit Natriumäthylat nach dem Schema:



Nach einer für die Herstellung grösserer Quantitäten ausgearbeiteten Methode kann das Kondensationsprodukt leicht und in guter Ausbeute hergestellt werden.

Für die Annahme der Enolform für das freie Kondensationsprodukt spricht sein ganzes Verhalten als schwache Säure. Die rasch erfolgende Lösung in Alkali, die sofortige Bildung eines Kupfersalzes in alkoholischer Lösung und eine charakteristische Eisenchloridreaktion sind die wichtigsten Kriterien für diesen Enolkörper.

Die Basizität des Enols ist ungefähr diejenige der Kohlensäure: In überschüssiger Soda tritt langsam Lösung ein, durch überschüssige Kohlensäure erfolgt daraus unveränderte Ausfällung.

1) Journ. f. pr. Ch. 55, 344 u. 345 [1897].

Beim Vergleich des Kondensationsproduktes mit den von Walther und Schickler[1]) über dasselbe gemachten Angaben ergaben sich einige Differenzen. Walther und Schickler geben für ihr Präparat einen Schmelzpunkt von 58° an und erhalten es aus Alkohol in Form von »wasserhellen, harten Täfelchen«. Das von mir erhaltene Präparat zeigt einen Schmelzpunkt von 70° und fällt aus Alkohol in Form von feinen, wolligen, dichten Nadeln.

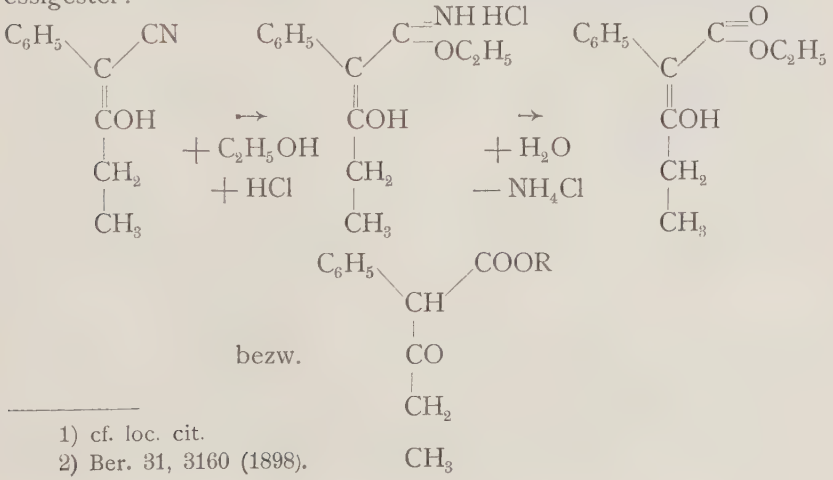
Es könnte nun sein, dass hier 2 desmotrope Formen vorliegen; allein es gelang mir nicht, nach den zahlreichen und nach den verschiedensten Richtungen variierten Kondensationen ein anderes Präparat zu erhalten, als das von mir beschriebene. — Besondere Versuche der Umwandlung in die Ketoform wurden nicht angestellt. Im Vakuum destilliert tritt keine Veränderung ein; aus der Natriumsalzlösung fällen schwache und starke Säuren dasselbe Produkt aus.

Die Methode der Veresterung des Nitrils zu Propionylphenylessigester

ist im Prinzip dieselbe, nach welcher Walter Beckh[2]) den α-Phenylacetessigester dargestellt hat.

Zur Vermeidung der Ketospaltung des entstehenden β-Ketoesters wird der Umweg über den salzsauren Imidoäther genommen. Dieser gibt mit Wasser — wie alle salzsauren Imidoäther — leicht seinen Stickstoff als Salmiak ab. Die Imidogruppe wird dabei durch Sauerstoff ersetzt.

Folgendes Reaktionsschema liefert also den Propionylphenylessigester:



1) cf. loc. cit.

2) Ber. 31, 3160 (1898).

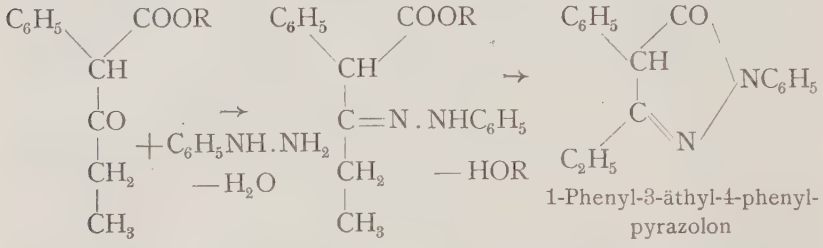
Als tautomere Verbindung wurde nach Analogie mit dem Acetessigester die Ketoform gewählt.

Nach einer einfachen, glatten Methode ist dieser Ketoester leicht zugänglich geworden.

α-Phenylacetessigester kann nach derselben Methode dargestellt werden. — Nebenprodukte wurden auch hier nicht beobachtet.

In seinen Eigenschaften schliesst sich der Propionylphenylessigester dem Acetessigester an.

Zur näheren Charakterisierung wurde mit Phenylhydrazin das Pyrazolonderivat dargestellt:



1-Phenyl-3-äthyl-4-phenyl-pyrazolon

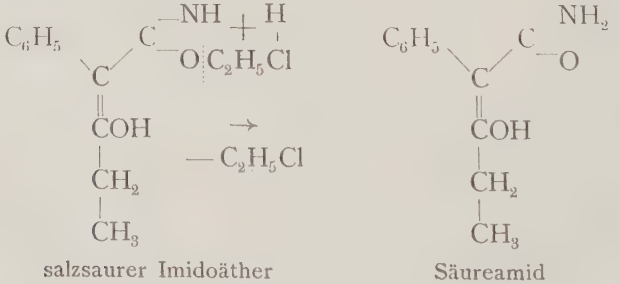
Anhang.

α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäureamid.

Bei Versuchen, den salzsauren Propionylphenylacetimidoäther von überschüssiger Salzsäure zu befreien, wurde dieses Säureamid erhalten, als er auf dem Wasserbad erwärmt wurde.

Es ist eine allgemeine Eigenschaft der salzsauren Imidoäther, beim Erwärmen unter Abspaltung von Chloräthyl Säureamide zu liefern. (Pinner.)

Eine solche Zersetzung liegt auch hier vor:

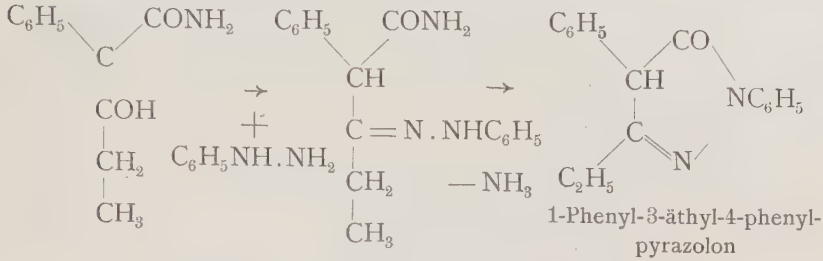


salzsaurer Imidoäther — Säureamid

Das Amid bildet einen gut krystallisierenden Körper.

Kupfersalzbildung, Löslichkeit in Alkali und Eisenchloridreaktion sprechen ihm eine Enolform zu.

Mit Phenylhydrazin gibt das Amid dasselbe Pyrazolonderivat wie der Propionylphenylessigester. Dies steht in Uebereinstimmung mit seiner Konstitution.



1-Phenyl-3-äthyl-4-phenyl-pyrazolon

B.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Propionylphenylessigester.

Die Reaktion

wurde mit gleichen Molekülen bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Um eine eventuelle Dissoziation des Phosphorpentabromids tunlichst zu vermeiden, wurde noch ein Molekül Phosphortribromid zugegeben.

Es entweicht Bromwasserstoff; das Phosphorpentabromid verschwindet.

Das Reaktionsprodukt, ein Oel, wird in neutraler wässeriger Suspension der Dampfdestillation unterworfen. Das mit Wasserdämpfen übergehende neutrale Oel ist bromfrei; die im Destillationskolben zurückbleibende Säure wird beim Erkalten krystallinisch; sie ist ebenfalls bromfrei.

Die weitere Untersuchung dieser Produkte der Dampfdestillation — offenbar durch sekundäre Reaktionen erst gebildet — ergab für den Verlauf der Gesamtreaktion nur dann eine Deutung, wenn als primäres Einwirkungsprodukt von Phosphorpentabromid auf Propionylphenylessigester kein Austausch von Ketosauerstoff gegen

2 Brom, sondern gewönliche Wasserstoffsubstitution durch Brom angenommen wurde. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass es gelingt, mit Brom allein zu denselben Produkten zu gelangen, wie durch Anwendung von Phosphorpentabromid. Es reagiert also Phosphorpentabromid wie Phosphortribromid plus Brom.

Da im weiteren für eine andere Reaktion des Phosphorpentabromids keine Anhaltspunkte vorliegen, kann man also sagen:

Phosphorpentabromid wirkt auf Propionylphenylessigester substituierend wie freies Brom.

Ich will vorgreifen.

Die beiden Produkte der Dampfdestillation sind

1) Methylatropasäureester
— das mit Dampf flüchtige Oel —
2) 1-Phenyl-2-3-dioxy-Δ^1-pentensäurelacton [1])
— die im Kolben zurückbleibende Säure. —

Im folgenden sollen nun zunächst die Bildungsweisen dieser Körper klargelegt, darnach ihre Konstitution bewiesen werden.

Zuvor aber sollen noch einige Bemerkungen über die Bromierung vorausgeschickt werden.

Wenn der Propionylphenylessigester durch Bromierung und dann durch Dampfdestillation zwei bromfreie Produkte liefert, so ist wahrscheinlich, dass zwei nach einander verlaufende Reaktionen stattgefunden haben. Die erste erfolgt durch die Bromierung, die zweite durch die Dampfdestillation.

Liefern zwei nach einander verlaufende Reaktionen — wie im vorliegenden Falle — zwei Produkte, so ist irgendwo ein Reaktionsdivergismus anzunehmen. Die Frage erhebt sich dann, ob es die zweite oder bereits die erste Reaktion ist, die nach zwei Richtungen erfolgt.

Die Untersuchung dieser Frage im gegebenen Falle ergab nun, dass durch Aenderung der Reaktionsbedingungen bei der Bromierung entweder Methylatropasäureester oder das Oxylacton [2]) er-

1) Genfer Nomenklatur — arabische Ziffern deuten auf Ringe; griechische Buchstaben auf Ketten (M. M. Richter) Δ^1-, Δ^2-Stellung der Doppelbindung zwischen $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ .... (Baeyer).

2) In der Folge als Abkürzung gebraucht für 1-Phenyl-2-3-dioxy-Δ^1-pentensäurelacton.

halten wird. Es müssen also bereits im gebromten Propionylphenylessigester 2 verschiedene Bromderivate vorliegen, von denen bei der nachfolgenden Dampfdestillation jedes für sich reagiert.

Das bringt uns der Frage des Gesamtverlaufs der Reaktion wieder einen Schritt näher. Es fragt sich jetzt nur noch, wie eine Bromierung des Propionylphenylessigesters nach zweifacher Richtung hin verlaufen kann.

Es ist das Verdienst von Hantzsch[1]), die interessante Reaktion der Bromsubstitution des Acetessigesters verfolgt zu haben. Brom und Acetessigester liefern zunächst den α-Bromacetessigester. Dieser zeigt ein merkwürdiges Verhalten. In reinem Zustande ist er lange Zeit haltbar. Aber schon die geringsten Mengen freien Bromwasserstoffs genügen, den α-Bromacetessigester ziemlich rasch und glatt in den γ-Bromacetessigester überzuführen.

Es war möglich, durch Kondensation mit Thioharnstoff für beide gebromte Ester wohlunterschiedene Thiazolderivate[2]) zu erhalten und damit den α-Bromacetessigester von dem γ-Bromacetessigester scharf auseinanderzuhalten und zugleich für die Stellung des Bromatoms den Beweis zu erbringen.

Es wäre nun jedenfalls möglich gewesen, auch für die zwei Brompropionylphenylessigester nach dieser Reaktion die Entscheidung zu treffen, dass als erstes Bromsubstitutionsprodukt der α-Bromketoester gebildet, und dieser durch Bromwasserstoff in den γ-gebromten übergeführt wird.

Von einer derartigen Prüfung wurde jedoch abgesehen.

Die ganze Zersetzungsweise beider Brompropionylphenylessigester durch kochendes Wasser zeigt eine so totale Verschiedenheit, dass diese nur durch eine Stellung des Bromatoms in Cα bezw. Cγ zu erklären ist.

Dazu kommt noch die Analogie mit Acetessigester in Bezug auf Umlagerungsfähigkeit des α-Bromesters. — Dadurch wird der Schluss berechtigt, in der Bromierung des Propionylphenylessigesters eine vollkommene Parallele mit dem Acetessigester zu erblicken.

Das Resultat ist:

Im Propionylphenylessigester geht Brom an Cα. Durch Umlagerung beim Stehen mit Bromwasserstoff wandert das Brom von Cα nach Cγ.

1) Hantzsch Ber 27, 3168 [1894].
2) Hantzsch Ber. 25, 728 [1892].

Ferner: Da Methylatropasäureester in grösster Ausbeute gewonnen wird, wenn (α-)Brompropionylphenylessigester sofort verarbeitet wird, das Oxylacton aber fast quantitativ erst nach längerem Stehen des ersten Bromderivates mit Bromwasserstoff, so folgt daraus, dass die Bildung von

Methylatropasäureester

aus dem α-Brompropionylphenylessigester erfolgt, diejenige von

1-Phenyl-2-3-dioxy-Δ^1-pentensäurelacton

aus dem γ-Brompropionylphenylessigester.

Verfolgen wir diese Reaktionen etwas näher.

1. Methylatropasäureester.

Um von α-Brompropionylphenylessigester ($C_{13}H_{15}O_3Br$) zu Methylatropasäureester ($C_{12}H_{14}O_2$) zu gelangen, muss aus dem ersten Moleküle COHBr abgespalten werden. Es werden dann wohl Kohlenoxyd und Bromwasserstoff aus dem ersten Moleküle herausgenommen werden.

Für den Nachweis des Kohlenoxyds dient der folgende Versuch.

Die Bromierung wurde zur Zeit, als die Reaktion noch nicht erkannt war, mit Phosphorpentabromid durchgeführt.

In einer Kältemischung befindet sich das Reaktionsgemisch. Es war auffallend, dass der grösste Teil des Phosphorpentabromids ohne eine Spur entweichenden Bromwasserstoffs gleichsam aufgelöst wurde. Diese Beobachtung legte den Verdacht nahe, dass am Ende denn doch der Sauerstoff der Ketogruppe gegen 2 Brom umgetauscht wird. In diesem Falle dürfte ja kein Bromwasserstoff entweichen.

Diese Auffassung ist falsch. Es tritt wohl Bromaddition ein. Die Enolform des Propionylphenylessigesters liefert dazu die Doppelbindung. Durch Abspaltung von 1 Bromwasserstoff aus dem Additionsprodukt bei etwas höherer Temperatur kann daraus α-Brompropionylphenylessigester gebildet werden. (cf. Umwandlung des α-Br— in den γ-Brompropionylphenylessigesters p. 22.)

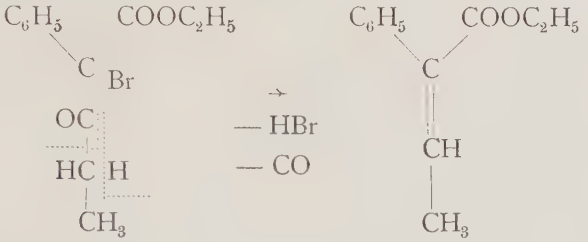
Mit Wasser zersetzt und mit Soda neutralisiert wird die Reaktionsmasse der Dampfdestillation unterworfen.

Zur Prüfung auf entweichende Gase wird im geschlossenen Apparate gearbeitet. Durchgeleitete Kohlensäure verdrängt die Luft im Apparate. Die Destillation wird begonnen.

Unter Schäumen des Oels im Destillationskolben sammelt sich über Kalilauge Kohlenoxyd an. Als solches wurde es identifiziert. — Die Menge des gebildeten Kohlenoxyds steht im Verhältnis zur Menge des gewonnenen Methylatropasäureesters.

Durch diesen Versuch ist also bewiesen, dass Kohlenoxyd entweicht. Es wird noch Bromwasserstoff abgespalten, welcher die doppelte Bindung im Methylatropasäureester liefert.

Die Reaktion lässt sich demnach folgendermassen formulieren:



α-Brompropionylphenylessigester Methylatropasäureester

Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die Grösse des Moleküls des Methylatropasäureesters.

Diese Kohlenoxydabspaltung des α-Brompropionylphenylessigesters mitten aus dem Moleküle heraus und zugleich die Herstellung einer Doppelbindung ist theoretisch sehr interessant, zumal die Reaktion in kochendem Wasser und in neutraler Suspension, also sehr leicht erfolgt.

Sie ist es besonders auch deshalb, weil sie den Spekulationen über Festigkeitsverhältnissen von Kohlenstoffbindungen und über den Charakter von Kohlenstoffatomen mit gehäuften sauren Resten ein weites Gebiet erschliesst.

Halten wir in der Litteratur Umschau, so finden wir eine Kohlenoxydabspaltung, welche mit der obigen verglichen werden kann. Es ist die von W. Wislicenus[1]) entdeckte Kohlenoxydspaltung der Oxalessigester. Sie erfolgt schwerer. Eine Carbäthoxylgruppe ist es hier, welche über das Carbonyl hinwegwandert.

Die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Brompropionylphenylessigester neben dem Kohlenoxyd ist durch die Beweglichkeit, die ein durch Phenyl und Carboxyl gelockertes Bromatom zeigt, nicht befremdend. Es ist bekannt, dass Bromhydratropasäure beim Kochen mit Wasser sein Brom als Bromwasserstoff abgibt. Es ent-

1) Ber. 28, 811 [1895].

steht allerdings Atrolactinsäure und nicht Atropasäure. Aber die Atrolactinsäure geht leicht in Atropasäure über.

Unter diesem Gesichtspunkt wäre es interessant, statt der α-Bromderivate auch die entsprechenden α-Oxyderivate in den Kreis einer Verallgemeinerung dieser Reaktion zu ziehen.

2. 1-Phenyl-2-3-dioxy-Δ^1-pentensäurelacton.

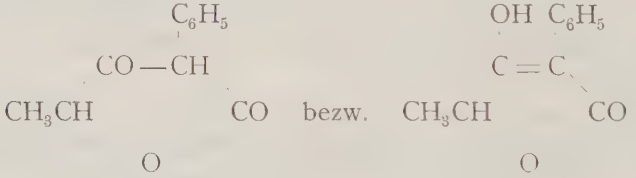
Dieses Oxylacton wird aus dem γ-Brompropionylphenylessigester in guter Ausbeute durch längeres Kochen mit Wasser erhalten.

Demarçay[1]) stellte bereits vor längerer Zeit aus γ-Brommonoalkylacetessigestern unter Abspaltung von Bromäthyl — beim Erwärmen für sich oder mit Wasser — eine Reihe saurer Körper her, die er als Tetrinsäure, Pentinsäure etc. bezeichnete.

L. Wolff[2]) gelang es, diese Säuren als Lactone von γ-Oxy-β-ketosäuren zu charakterisieren, besonders dadurch, dass er sie mit Barytlauge einer Säurespaltung nach Art des Acetessigesters unterwarf.

Er stellte den einfachsten Repräsentanten dieser als Oxycrotonlactone zu bezeichnenden Körperklasse her und führte die Namen Tetronsäure, Methyltetronsäure (= Tetrinsäure) etc. ein. Ausserdem, dass diese Verbindungen keine eigentliche Säuren[3]) darstellen, führt diese Nomenklatur direkt zu Widersprüchen[4]). — Die Bezeichnung »Oxycrotonlactone« stellt diese Klasse als Oxyderivate den Thieleschen Crotonlactonen[5]) an die Seite.

Nach Analogie mit den Ergebnissen Wolffs kommt dem vorliegenden Oxylacton folgende Konstitution[6]) zu.



Keto-Form Enol-Form

1) Annales de ch. et de ph. 20, 433 (1880).

2) Annalen 288, 5 (1895).

3) Wenn wir daran festhalten, dass unter Säure bei Kohlenstoffverbindungen stets eine Carbonsäure gemeint ist

4) Z. B. Bromtetrinsäure besitzt »keine sauren Eigenschaften« mehr. Ann. 288, 6.

Nitrotetrinsäure ist eine »neutrale Verbindung« Ann. 288, 7.

5) Ann. 319, 146 (1901) Crotonlactone ; -Lactone ungesättigter Säuren.

6) Ann. 291, 226 u. 230 (1898).

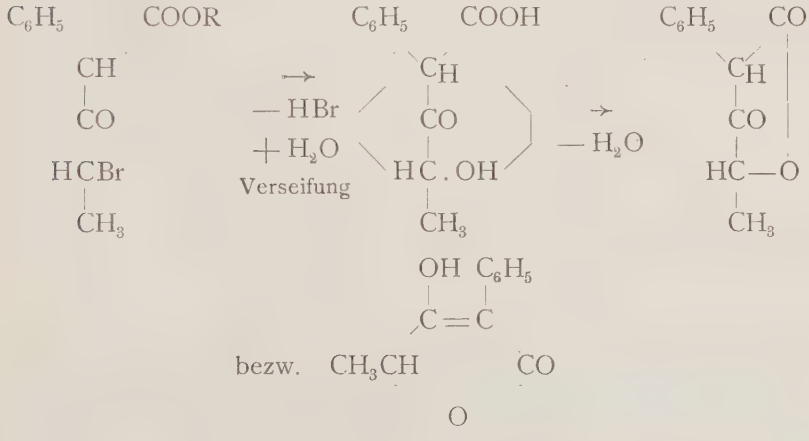
Die Entscheidung betreffend der Desmotropie fällt zu Gunsten der Enolform. Das ganze Verhalten als ziemlich starke Säure, die sofort eintretende Eisenchloridreaktion begründen diese Annahme.

Die Claisen'sche Benzoylierungsmethode mit Pyridin liefert glatt das Benzoylderivat.

Für die Bildungsweise des Oxylactons wichtig ist das Auftreten freien Bromwasserstoffs bei der Reaktion, welche den Lactonring zu stande bringt: Längeres Kochen des γ-Brompropionylphenylessigesters mit Wasser.

Während bei der trockenen Destillation der γ-Bromalkylacetessigester bei der Bildung niederer homologer Körper Bromäthyl abgespalten wird (Wolff), wurde dieses bei obiger Reaktion nicht beobachtet. Dagegen zeigt die vorher neutrale Reaktionsflüssigkeit nach dem Kochen einen grossen Gehalt an Bromwasserstoff.

Dadurch gestaltet sich die Reaktion wie folgt:

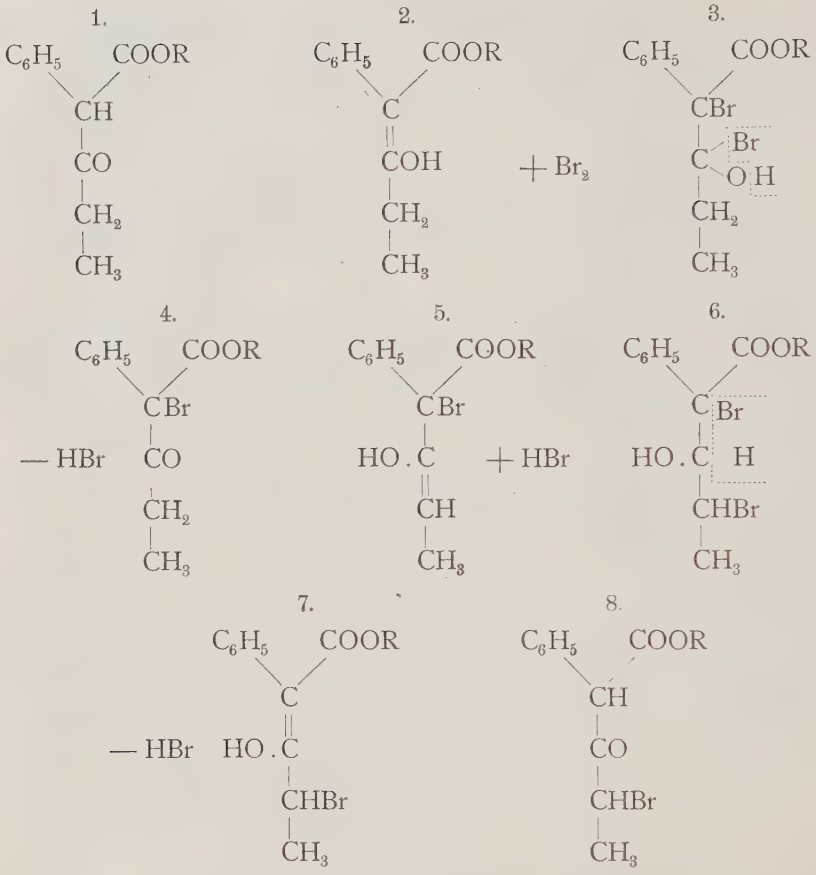


1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlacton

Bevor noch die Konstitutionsbeweise beschrieben werden sollen, möge hier nachfolgendes zwischengeschaltet werden.

Die Umwandlung des α-Brompropionylphenylessigesters in den γ-Brompropionylphenylessigester.

Unter Zugrundelegung von Beobachtungen, welche diese Arbeit ergeben hat, lässt sich im Verein mit weiteren Tatsachen für diese eigentümliche Wanderung des Bromatoms folgender Reaktionsmechanismus aufstellen:



Unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes verläuft eine Umwandlung von Keto- in Enolform und umgekehrt quantitativ [1]).

Zur Begründung:

Reaktion 2—3. Brom wird addiert; Brom ist neben Hydroxyl sehr beweglich [2]), daher leichte Abspaltung von Bromwasserstoff.

5. Der β-Dichlorpropionylphenylessigester spaltet Chlorwasserstoff sowohl nach Cα als nach Cγ [3]) ab. Eine Enolisation von Cβ nach Cγ ist damit nicht unmöglich, zumal Cα keinen Wasserstoff mehr trägt.

1) cf. Thiele Ann. 319, 149 u. 150.
2) do. Ann. 319, 159.
3) Diese Arbeit p. 25.

5—6. Die Addition von Bromwasserstoff an Δ^2-ungesättigte Säuren erfolgt nach Fittig [1]) in der Art, dass Brom an Cγ tritt. Die Bromwasserstoffaddition und damit die ganze Umlagerung ist nur möglich bei Gegenwart von Bromwasserstoff; in Uebereinstimmung mit Hantzsch [2]).

7. Dass Brom an Cα sehr labil ist, zeigt die Bildung des Methylatropasäureesters [3]).

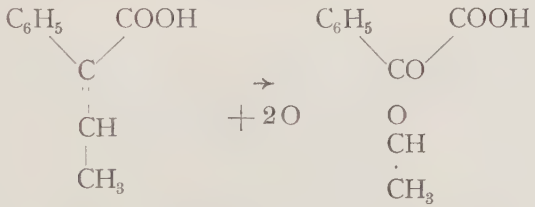
Damit ist die Wanderung des Bromatoms erklärt, d. h. auf bekannte und nachweisbare Reaktionen zurückgeführt.

Konstitutionsbeweise.

1. Methylatropasäure.

Für den Methylatropasäureester wurde der Beweis der Konstitution an der durch Verseifung erhaltenen Methylatropasäure erbracht.

Ihre Spaltung durch Oxydation mit Permanganat geht leicht und glatt nach folgendem Schema:



Acetaldehyd und Benzoylameisensäure sind die Produkte der Oxydation.

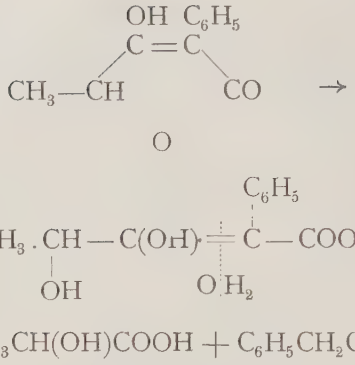
Benzoylameisensäure lässt sich als Benzoylameisensäurephenylhydrazon leicht isolieren und charakterisieren.

Die Oxydation wurde mit 60 % Ausbeute durchgeführt.

2. 1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlacton.

Der Beweis für die Konstitution des Oxylactons geschieht durch die Säurespaltung mit Barytlauge. Sie verläuft wie beim Acetessigester.

1) Ann. 255, 1 ff.
2) cf. diese Arbeit p. 17.
3) Diese Arbeit p. 18.



$$= CH_3CH(OH)COOH + C_6H_5CH_2COOH.$$

Die Spaltungsstücke sind demnach Milchsäure und Phenylessigsäure.

Milchsäure wurde als Zinklactat isoliert und charakterisiert; Phenylessigsäure als solche selbst gefasst.

C.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester.

Im Gegensatz zur Methode Geuthers[1]) — 2 Phosphorpentachlorid auf 1 Acetessigester — wurde hier mit gleichen Molekülen β-Ketoester und Phosphorpentachlorid gearbeitet; zunächst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur.

Die Reaktion.

Das Phosphorpentachlorid reagiert, wenn eine Erwärmung vermieden wird, nur mit der Ketogruppe des Propionylphenylessigesters — Chloräthyl entweicht nicht[2]). Mit kaltem Wasser wird das Phosphorpentachlorid zerstört, und das Gemisch langsam erwärmt. Die aus Phosphoroxychlorid und Wasser gebildete Salzsäure dient dabei zur Verseifung.

1) Zeitschrift f. Chemie 1871, p. 237.

2) Bei der Geuther'schen Reaktion entstehen die Säurechloride — β-Chlorcrotonsäurechloride. Aethylchlorid entweicht.

Verseifung.

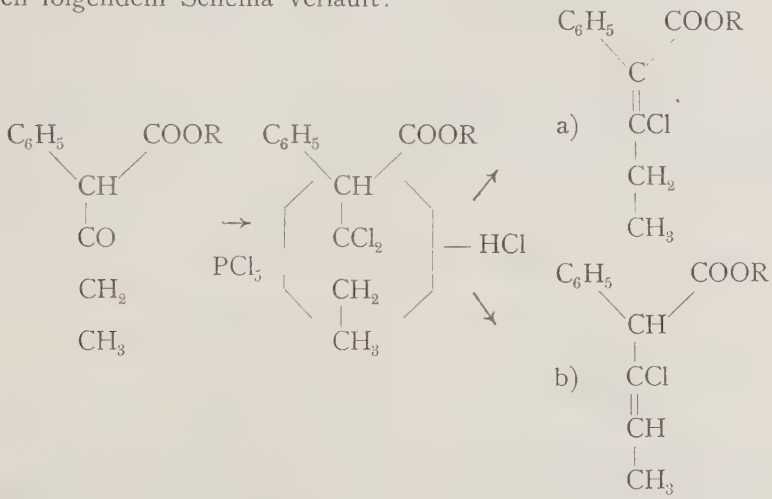
Bei etwa 40—50° tritt lebhaftes Schäumen des Oeles ein. Es entweicht ein Gas. Entzündet brennt es mit leuchtender, grüngesäumter Flamme. Es ist Chloräthyl. — Es wird weiter erwärmt. Bei beginnender Siedetemperatur hört die Chloräthylentwicklung auf.

Die Verarbeitung der Reaktionsmasse ergibt 2 Teile: ein neutrales Oel und eine feste Säure.

Wird bei einem weiteren Versuch unter sonst gleichen Bedingungen nach der Chloräthylentwicklung längere Zeit — mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, so wird dieses Verhältnis von neutralem Oel und fester Säure quantitativ nicht geändert.

Die Entwicklung von Chloräthyl steht also offenbar im Zusammenhange mit der Verseifbarkeit der ganzen Reaktionsmasse. Ein Teil ist leicht, der andere schwer verseifbar.

Die nähere Untersuchung der Produkte ergab, dass die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



a) ist der leicht verseifbare Ester des Reaktionsprodukts; verseift ist er das Homologe der β-Chlorcrotonsäure. Es bildet die α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure.

b) ist der schwer verseifbare Ester; es ist der α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester.

ad b) Ein solches Δ^2-ungesättigtes Produkt der Chlorierung der β-Ketoester mit Phosphorpentachlorid ist noch nicht beobachtet. Ja,

man hat sich fast an den Gedanken gewöhnt, dass eine Chlorwasserstoffabspaltung nach Cγ (obiges Schema) bei der sonst viel grösseren Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffe von Cα nicht in Betracht kommt. — Dies beweisen die Schlüsse, welche gezogen worden sind auf der Basis einer solchen Annahme, und ferner der Umstand, dass in solchen Fällen nie nach Δ^2-ungesättigten Isomeren neben den Δ^1-ungesättigten gefahndet wurde.

Man kann diese doppelseitige Chlorwasserstoffabspaltung mit weiteren Beobachtungen in Einklang bringen, welche besonders die Arbeiten Fittigs ergeben haben.

Die Halogenwasserstoffabspaltung β-halogenierter Säuren liefert sowohl Δ^1- als auch Δ^2-ungesättigte Säuren nebeneinander. Die Wasserentziehung aus β-Oxysäuren erfolgt ebenfalls nach Cα und Cγ. Diesen ziemlich allgemein giltigen Erfahrungen stellt sich als Pendant an die Seite, dass die spontane Chlorwasserstoffabspaltung eines β-dichlorierten Esters ebenfalls nach 2 Richtungen verläuft und sowohl Δ^1- als auch Δ^2-ungesättigte Verbindungen liefert.

Die Trennung der Δ^1- und Δ^2-β-Chlorester erfolgt im vorliegenden Falle durch das extreme Verhalten in den Geschwindigkeiten der Verseifung beider Ester und führt dadurch auf einfache Art zum Ziele, dass der eine Ester (Δ^1) zur Säure verseift und von dem schwer verseifbaren Δ^2-Ester getrennt wird.

Im folgenden sind die Versuche beschrieben, welche mit der

α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure

und mit dem

α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester

angestellt worden sind.

Sie sind zugleich die Konstitutionsbeweise für diese Körper.

Sie brachten noch eine theoretisch wichtige und unvorhergesehene Erscheinung:

Drei gut charakterisierte, strukturidentische, isomere Aethylenderivate.

I.

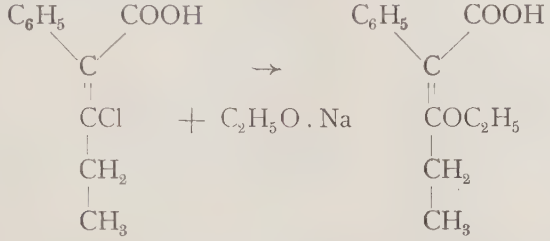
α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure.

Die Reaktionsprodukte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester liefern nach der partiellen Verseifung ein Säuregemisch, welches als kleineren Teil durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol diese β-Chlor-Δ^1-säure liefert.

α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure und alkoholisches Alkali. Drei strukturidentische α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäuren.

Nachdem α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure mit alkoholischem Kali bei 140° ein Produkt ergeben hatte, eine Säure, die aus der β-Chlor-Δ^1-säure sich dadurch ableitet, dass Chlor gegen Aethoxyl ausgetauscht wird, wurde zwecks weiterer Untersuchung eine bessere Darstellungsmethode für diese Aethoxysäure versucht.

Durch Anwendung von alkoholischem Natriumäthylat wird diese Säure einfacher erhalten. Sie entsteht in folgender Weise:

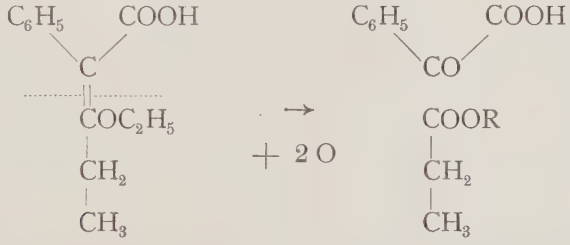


Es ist die α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure I

(Aethoxysäure I)

zum Unterschied von weiteren Isomeren.

Die Oxydation mit Permanganat bewies für die Aethoxysäure I die Konstitution. Eine Spaltung ergab Propionsäureester und Benzoylameisensäure



Durch Kondensation der Benzoylameisensäure mit Phenylhydrazin wird diese isoliert und identifiziert als Benzoylameisensäurephenylhydrazon. Die Spaltung verlief zu 75% (aus dem Benzoylameisensäurephenylhydrazon berechnet).

Da die Aethoxysäure, wie die Oxydation ergibt, Δ^1-ungesättigt ist, so ist wahrscheinlich, dass die β-Chlorsäure, aus der sie dargestellt war, ebenfalls Δ^1-ungesättigt ist.

Aber nicht nur diese eine Säure, Aethoxysäure I, liefert die Reaktion mit Natriumäthylat.

Die fraktionierte Krystallisation ergibt neben Aethoxysäure I noch eine zweite Säure. Da die Oxydation dieser zweiten Säure genau ebenso und mit derselben Ausbeute an Benzoylameisensäure-phenylhydrazon (80 %) wie bei Aethoxysäure I verläuft, so beweist dies die Strukturidentität der neuen Säure mit Aethoxysäure I. Diese neue Säure ist die

α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure II

(Aethoxysäure II).

Endlich gelang es, noch ein drittes Isomeres zu erhalten; zunächst durch die Reaktion der β-Chlor-Δ^1-säure mit alkoholischem Kali im Rohr bei 160°.

Bei genauer Prüfung fand sich diese isomere Säure auch in den Reaktionsprodukten der β-Chlor-Δ^1-säure mit Natriumäthylat bei niedererer Temperatur neben Aethoxysäure I und Aethoxysäure II.

Die charakteristische Form der Krystalle, sowie ihre grosse Krystallisationsfähigkeit ermöglichten bei geringen Löslichkeitsdifferenzen die Trennung dieser 3 Säuren.

Die Oxydation verläuft für das dritte Isomere in derselben Richtung und ebenso glatt (zu 84 %) wie bei Aethoxysäure I und Aethoxysäure II. Es ist die

α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure III

(Aethoxysäure III)

strukturidentisch mit Aethoxysäure I und II.

Zuletzt wurde aus β-Cl-Δ^1-säure und alkoholischem Kali bei 160° neben der Aethoxysäure III noch eine 4. Aethoxysäure[1]) beobachtet. Ob diese ein 4. strukturidentisches Isomeres darstellt, sei dahingestellt. Es fehlte am Material, die Frage zu entscheiden. — Sie zeigte ungesättigten Charakter.

Nach der Theorie ist nur das Auftreten von zwei Isomeren zu erwarten; es muss deshalb die Frage nach der Formulierung offen gelassen werden. — Es sprechen alle Beobachtungen dafür, in jedem von diesen 3 Isomeren ein chemisches Individuum anzusprechen. Die Resultate der Oxydation sprechen für Strukturidentität.

Um Krystalldimorphismus kann es sich nicht handeln, denn alle 3 Aethoxysäuren krystallisieren nebeneinander aus; jede stets in ihrer charakteristischen Krystallform und stets in derselben Menge.

1) Sie wurde nur einmal dargestellt und analysiert.

Eine Polymerie kann wohl auch kaum in Frage kommen. Dafür wären die Schmelzpunktsdifferenzen zu gering (bis 17 °). Immerhin wäre eine Sicherstellung der Frage durch eine Molekulargewichtsbestimmung noch wünschenswert.

Zur näheren Charakterisierung der 3 Aethoxysäuren wurden die Kupfersalze dargestellt. Sie zeigen die Unterschiede in augenfälliger Weise, der beste Beweis für den chemischen Unterschied der 3 Aethoxysäuren.

Folgende Tabelle soll die für die gegenseitige Unterscheidung wichtigen Eigentümlichkeiten der Säuren und ihrer Kupfersalze übersichtlich zum Ausdruck bringen.

Aethoxysäuren.

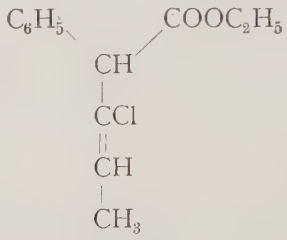
	I	II	III
Krystallform aus Ligroin	weisse, glänzende Blättchen zu kugeligen Drusen gruppiert	6seitige, glashelle, schief abgeschnittene Tafeln	federförmige, seideglänzende Nadeln
Schmelzpunkt	91,5 °	92—93 °	109 °
Zersetzungspunkt	91,5 °	92—93 °	ca. 116 °
Löslichkeit in Aether-Ligroin	leichter löslich	löslich	

Kupfersalze.

Form der Fällung aus neutraler Na-Salzlösung	ölig, amorph, zusammenbackend	schweres, krystallin. Pulver	grüne Flocken auf dem Filter eine firnissart. zähe Schicht bildend
Alkohol. Lösung + Wasser	ölige Ausfällung	fast rechteckige Blättchen mit 5 aq	ölige Ausfällung
Krystallisation aus Ligroin	sehr leicht löslich, hinterbleibt ölig	sehr leicht löslich, hinterbleibt ölig	schwerer lösl., beim Erkalten der warmen Lösung: Nadeln + 5 aq
Im Exsicc. über Schwefelsäure	—	verliert sehr leicht 5 aq	verliert kein Wasser
Schmelzpunkt	132—133 °	144—145 °	135 °
Zersetzungspunkt	140—150 °	ca. 160 °	ca. 143 °

II.

α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester



Dieser β-Chlor-Δ^2-ester[1]) ist in den schwer verseifbaren Produkten von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester enthalten. Durch fraktionierte Vakuumdestillation wird er daraus erhalten.

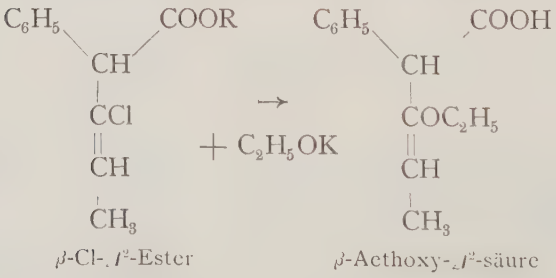
Er zeigt gegen alkoholisches Kali ein auffallend leicht bewegliches Chloratom, trotzdem das Chlor an doppelter Kohlenstoffbindung sitzt.

α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester und alkoholisches Kali.

Mit 10%igem alkoholischem Kali reagiert der β-Chlor-Δ^2-ester unter Wärmeentwicklung. Es scheidet sich Chlornatrium aus. Durch Verseifung auf dem Wasserbad werden nach der weiteren Verarbeitung 3 Produkte erhalten.

1.

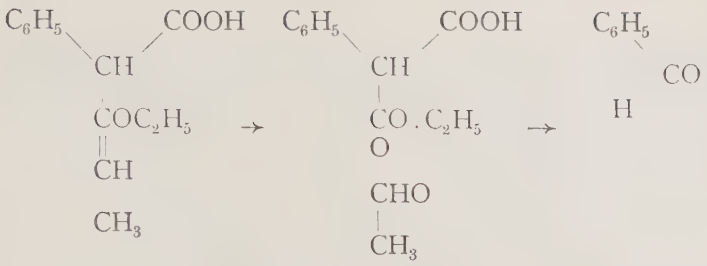
α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^2-pentensäure



β-Cl-, Δ^2-Ester β-Aethoxy-Δ^2-säure

Dass die Aethoxy-Δ^2-säure die Doppelbindung in Δ^2 hat, zeigt die Oxydation, die in folgender Weise verläuft:

1) Als Abkürzung.



Dass Acetaldehyd auftritt, spricht schon für die Doppelbindung in Δ^2. Das Auftreten von Benzaldehyd besagt, dass in der Aethoxysäure bereits ein Wasserstoffatom an Cα sitzt. Das Zwischenprodukt der Oxydation, Phenylmalonsäurehalbester wurde als Phenylmalonsäure gefasst und als solche identifiziert.

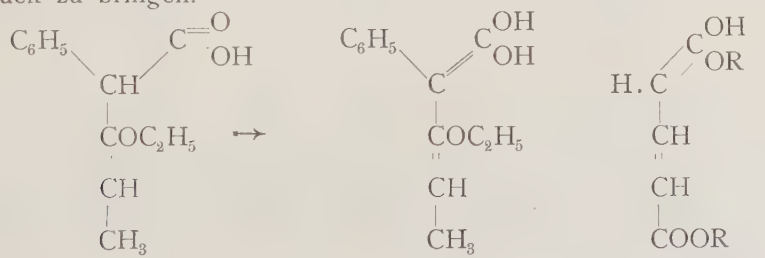
Damit ist der Konstitutionsbeweis für die Aethoxy-Δ^2-säure scharf erbracht.

Ist aber in der Aethoxysäure die Doppelbindung in Δ^2, so ist sie auch in dem Chlorester in Δ^2 anzunehmen, aus dem diese Aethoxysäure dargestellt wurde.

Dies ist der Konstitutionsbeweis für den α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die Aethoxy-Δ^2-säure in alkoholischer Lösung gegen Eisenchlorid. Beim Stehen tritt nach einigen Minuten tiefe Violettfärbung ein. Die Eisenchloridreaktion im allgemeinen deutet aber auf eine Enolform.

Vielleicht ist folgende Formulierung geeignet, dies zum Ausdruck zu bringen.



Glutaconsäureester

Man hätte ein Analogon mit dem Glutaconsäurester.

Es ist nicht festgestellt, ob die Eisenchloridreaktion der unveränderten Säure zugehört.

Zur weiteren Charakterisierung der Aethoxy-Δ^2-säure wurde das Kupfersalz dargestellt.

2.

Die Reaktion des β-Chlor-Δ^2-esters ist noch nach einer weiteren Richtung beachtenswert.

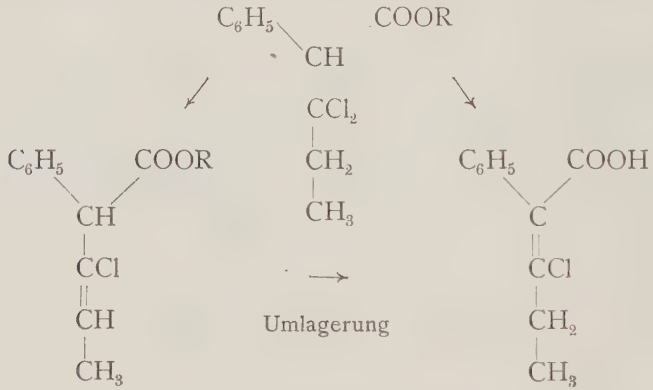
Aus der Reaktionsmasse wurde die schon bekannte α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure isoliert.

Dies bedeutet eine Verschiebung der Doppelbindung von Δ^2 nach Δ^1.

Es ist nach den Untersuchungen Fittigs bekannt, dass Δ^1- und Δ^2-Säuren sich wechselseitig umlagern, und zwar immer nur bis zu einem gewissen Grade. Die Reaktion der Umlagerung ist umkehrbar.

Bei der grossen Reaktionsfähigkeit gegen alkoholisches Kali muss hier die Umlagerung sehr rasch verlaufen.

Der Umlagerungsprozess verknüpft den durch die Reaktion von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester hervorgerufenen Reaktionsdivergismus:



Anmerkung. Dem ganzen Umlagerungsvorgang haftet etwas Unsicheres an, insofern als kein strenger Beweis vorliegt, dass der β-Chlor-Δ^2-ester frei von β-Chlor-Δ^1-ester ist, und noch insofern, als die β-Chlor-Δ^1-säure nur den geringsten Teil der Säuren ausmacht, welche neben der Aethoxy-Δ^2-säure noch gebildet werden. Dass der grösste Teil davon eine geom. isom. β-Chlor-Δ^1-säure ist, ist nur eine Vermutung.

3.

Als drittes Reaktionsprodukt von alkoholischem Kali auf β-Chlor-Δ^2-ester wurde Benzyläthylketon gefasst, und zwar in einer Menge von etwa der Hälfte der ganzen Reaktion.

Seine Entstehungsweise kann man sich so denken, dass aus der β-Aethoxy-Δ^2-Säure, die man sich als primäres Reaktionsprodukt denkt, zunächst die Aethoxygruppe verseift, und dann Kohlensäure abgespalten wird:

$$\begin{aligned} & CH_3CH = C(OR) - CH(C_6H_5)COOH \\ \rightarrow\ & CH_3CH_2 - CO - CH(C_6H_5)COOH \\ \rightarrow\ & CH_3CH_2 - CO - CH_2C_6H_5 \end{aligned}$$

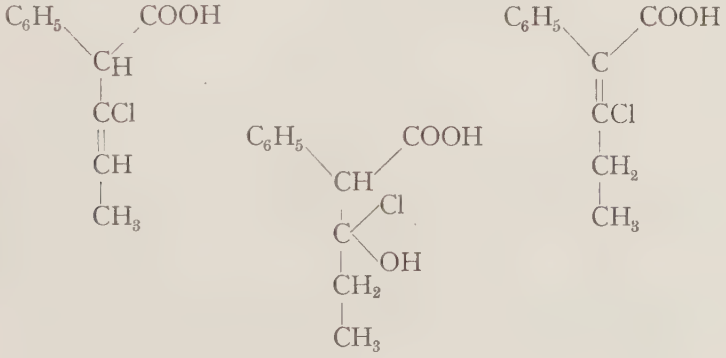
Es könnte dies stattfinden, wenn aus der Natriumsalzlösung des Reaktionsproduktes die Aethoxysäure in Freiheit gesetzt wird.

Man sollte erwarten, dass durch möglichst vorsichtiges Arbeiten diese Ketospaltung vermindert werden könnte. Aber dem ist nicht so. Die Ausbeuten an der Aethoxysäure bleiben sich gleich.

Vielleicht ist folgende Deutung vorzuziehen:

Nach F i t t i g besteht bei Umlagerungen von Δ^1- und Δ^2-Säuren ein Gleichgewichtszustand zwischen Δ^1-Säure, Δ^2-Säure und der gesättigten β-Oxysäure.

Auf vorliegenden Fall angewendet, ergibt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen



Die β-Chloroxysäure wird sofort Chlorwasserstoff verlieren. Man hätte bereits als primäres Reaktionsprodukt Propionylphenylessigsäure anzunehmen; und diese wird in Freiheit gesetzt eher das Keton liefern, als die Aethoxy-Δ^2-Säure.

Vergleicht man zum Schluss die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester[1]) mit der Einwirkung von Phosphor-

1) Geuther Zeitschrift für Chemie 1871 p. 237.

pentachlorid auf Propionylphenylessigester, so kommt man auf Aehnlichkeiten bei beiden Reaktionen, die eine erneute Untersuchung beim Acetessigester notwendig machen.

Auch beim Acetessigester findet sich — manchmal bis zur Hälfte der ganzen Reaktion — ein Oel, ein Ester ausgezeichnet durch schwere Verseifbarkeit. Er wurde seitdem als Chlorcrotonester aufgefasst.

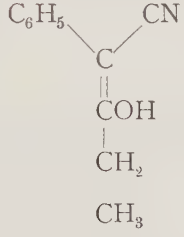
Wird die Reaktion beim Acetessigester mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid ohne Erwärmung durchgeführt, so zeigt sich bei der Verseifung, dass auch hier leicht verseifbare Ester gebildet werden, welche die Chlorcrotonsäuren liefern. Dabei entweicht auch hier Chloräthyl.

Experimenteller Teil.

A.

Darstellung von Propionylphenylessigester.

Kondensation von Propionsäureester und Benzylcyanid zu α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäurenitril.



Die Kondensation wurde nach Angabe von Walther und Schickler [1]) mit trockenem Natriumäthylat ausgeführt. Die Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel ergab im Gegensatz zur Kondensation von Essigester und Benzylcyanid [2]) ein sehr schlechtes Resultat.

Eine befriedigende Ausbeute ergibt folgendes Verfahren.

In einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben befinden sich

Propionsäureester 51 g
Benzycyanid 58,5 g } molekulare Mengen

In dieses mit Eis gekühlte Gemisch bringt man auf einmal trokkenes und gepulvertes Natriumäthylat 34 g (1 Mol.). Nach kräftigem Umschütteln beginnt die Reaktion unter allmähliger Gelb- und Braunfärbung. Durch Eiswasser wird eine grössere Erwärmung vermieden. Nach $^1/_4$ stündiger Eiskühlung wird $^1/_2$ Stunde lang bei

1) Journ. f. pr. Ch. 55, 344 (1897).
2) Ber. 31, 3160.

Zimmertemperatur stehen gelassen. Es tritt abermals geringe Erwärmung ein. Die braune dicke Masse wird nun 15—30 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gesetzt. Der Rest des ungelöst gebliebenen Natriumäthylats löst sich vollständig auf. Unter tüchtigem Umschütteln wird dann der ganze Kolbeninhalt rasch fest. Die Kondensation ist beendet.

Fortgesetztes kräftiges Umschütteln des Reaktionsgemisches besonders zum Schluss der Operation beschleunigt die Kondensation und verbessert die Ausbeute wesentlich.

Man erhält das Natriumsalz des Kondensationsproduktes. Nach 12stündigem Stehen wird dasselbe in Wasser gelöst und durch zweimaliges Ausäthern von unverändertem Material befreit. Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der stark alkalischen Flüssigkeit das Kondensationsprodukt als schwach gefärbtes Oel aus. Durch Umrühren wird es rasch fest und weiss. Es ist so, gut getrocknet, für die weitere Verarbeitung genügend rein. Ausbeute 70—80 % d. Th. Zur weiteren Reinigung wird es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Nitril bildet wollige verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 70°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether; schwer in Ligroin und Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. Es hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, indem es sich löst in verdünnter Natronlauge und warmer Sodalösung. Langsamer löst es sich in kalter Soda und wird daraus durch Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt. In verdünnter alkoholischer Lösung gibt Kupferacetat ein hellgrünes Kupfersalz. Charakteristisch ist die Eisenchloridreaktion. In alkoholischer Lösung gelbgrün geht sie auf Zusatz von Natriumacetat in ein dunkles Violettrot über. Beide Färbungen verschwinden rasch beim Stehen.

Analyse:

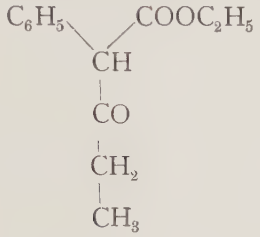
I 0,1673 Substanz: 0,4683 CO_3 0,0956 H_2O

II 0,1714 Substanz: 12,6 ccm N (16° 724 mm).

Für $C_{11}H_{11}ON = 173$

	berechnet	gefunden	
		I	II
% C	76,3	76,3	
% H	6,3	6,4	
% N	8,1		8,2

Veresterung von α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäurenitril zu Propionylphenylessigester



Die Bildung dieses Körpers durch direkte Kondensation von Phenylessigester mit Propionester herbeizuführen gelang ebensowenig, wie die Kondensation des Phenylessigesters mit Essigester [1]). Es wurde daher derselbe Weg eingeschlagen, den Walter Beckh [1]) bei der Darstellung des α-Phenylacetessigesters genommen haben, indem zunächst aus dem zugehörigen Nitril der salzsaure Imidoäther gebildet, und dieser durch Wasser in den Sauerstoffester übergeführt wird.

Es erwies sich als vorteilhaft, die Zersetzung des salzsauren Imidoäthers mit einem grossen Ueberschuss von Wasser vorzunehmen. Ein Salzsäuregehalt des chlorwasserstoffsauren Imidoäthers ist dann ohne Belang, wenn die Umsetzung bei niederer Temperatur erfolgt.

Das Auftreten von Benzyläthylketon wurde nicht beobachtet; das ganze Destillat löst sich klar in Alkali.

Die Methode ist die folgende:

150 g α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäurenitril werden in 150 g absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und nach dem Einstellen in nicht zu kaltes Wasser mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt.

Dieser Strom wird derart reguliert, dass bei der energischen Absorption des Gases nur mässige Erwärmung eintritt. Wird zu stark von aussen gekühlt, so erfolgt eine feste Abscheidung, die rasch den ganzen Inhalt erfüllt, den Apparat verstopft und den Gang der Operation sehr verlangsamt. Tritt dagegen zu starke Erwärmung ein, so ist eine Zersetzung des salzsauren Imidoäthers zu befürchten. (Bildung eines Säureamids.)

Wenn die Lösung beim Stehen über Nacht noch gesättigt bleibt, so wird ein grosser Ueberschuss an Alkohol und Salzsäure

1) Ber. 31, 3160 (1898).

im Vakuum entfernt — zweckmässig in einem Saugkolben mit eingefügter Kapillare und Wasser von 30—40° als Heizbad.

Man erhält eine zähe dicke Masse — den salzsauren Imidoäther[1]). Er wird mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, und dann ebensoviel Wasser zugegeben. Die erfolgte Lösung bleibt zunächst klar. Bald aber tritt Erwärmung ein, die Flüssigkeit beginnt sich zu trüben, und gleich darauf besteht das Ganze aus einem Brei mit ausgeschiedenem Salmiak. Eventuell ist zum Einleiten der Reaktion zuerst einige Erwärmung notwendig.

Nach 1 stündigem Stehen wird zur Lösung des Salmiaks Wasser zugegeben, und der ölig ausgeschiedene Propionylphenylessigester ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird wiederholt mit Wasser und Natriumbicarbonat gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Der Ketoester wird bei niederem Druck fraktioniert. Neben einem geringen Vorlauf erhält man den Ester innerhalb 6 Graden übergehend. Er bildet so das Material für die Weiterverarbeitung. Nochmals destilliert, bekommt man ihn im Temperaturintervall von 2—3°. So gelangte er zur Analyse.

Propionylphenylessigester stellt eine farblose, stark lichtbrechende, glycoldicke, neutrale Flüssigkeit dar. Er besitzt schwach esterartigen Geruch, löst sich klar in Natronlauge und gibt mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung ein flüssiges Kupfersalz. In Alkohol gelöst erzeugt Eisenchlorid ein tief dunkles Violett, das auf Zusatz von Natriumacetat in schönes Braunrot überschlägt.

Ausbeute: Aus 60 g umkrystallisiertem Nitril 63,5 g Ketoester (innerhalb 4°) statt 76,3 g d. i. 83% d. Th. Mit dem in Natronlauge klar löslichen Vorlauf quantitativ.

Analyse (2—3°):

I	0,1423	Substanz:	0,3700	CO_2	0,0916	H_2O
II	0,1495	„	0,3884	CO_2	0,0959	H_2O

Für $C_{13}H_{16}O_3 = 220$

	berechnet	gefunden	
		I	II
% C	70,9	70,9	70,9
% H	7,3	7,2	7,2

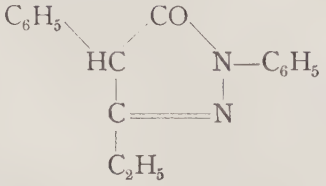
1) Er konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Beobachtete Siedepunkte:

bei 10 mm 147—150°
„ 13 „ 150—153°
„ 18 „ 154—156°
„ 28 „ bei 160°.

Kondensation mit Phenylhydrazin.

1-Phenyl-3-äthyl-4-phenyl-pyrazolon



Die Kondensation erfolgt durch $^1/_2$ stündiges Kochen am Rückfluss von Propionylphenylessigester mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin in Eisessig. Auf Zusatz von Wasser fällt aus diesem Reaktionsprodukt das Pyrazolonderivat aus. Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 197°.

Analyse:

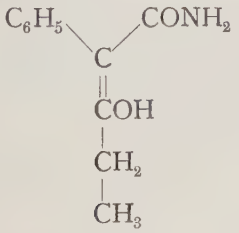
I 0,1434 Substanz: 0,4060 CO_2 0,0824 H_2O
II 0,1546 „ 14,4 ccm N (12° 742 mm).

Für $C_{17}H_{16}ON_2 = 264$

	berechnet	gefunden I	gefunden II
% C	77,3	77,2	
% H	6,1	6,4	
% N	10,6		10,8

Anhang.

α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäureamid



Dieser Körper wurde bei einem der Versuche erhalten, die

zum Zwecke einer guten Darstellungsmethode des Propionylphenylessigesters unternommen wurden.

17 g α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäurenitril (= 1 Mol.) werden mit 5 g absolutem Alkohol (1 Mol. = 4,6 g) versetzt und in dem mehrfachen Volumen absolutem Aether gelöst. Die Lösung wird mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt.

Nach 12stündigem Stehen wird zur Abdunstung von Chlorwasserstoff und Aether ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet — zuerst bei mässiger Erwärmung, dann 1 Stunde auf dem Wasserbad. Es geht Aether und Chlorwasserstoff fort. Bei Wasserbadtemperatur beginnt die Ausscheidung eines festen Körpers, des Säureamids. Zugleich entweicht Chloräthyl. — Zum Schluss erhält man eine öldurchtränkte feste Masse. Durch Umkrystallisieren aus Benzol und dann aus Alkohol wird es gereinigt.

Aus Benzol erhält man blendend weisse, aus Alkohol farblose kleine Krystalle. Schmelzpunkt 114—116 °. Löslich auch in Natronlauge, schwerer in Aether. Die Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung ist intensiv violett. In ammoniakalischer Lösung entsteht ein krystallinisches Kupfersalz.

Analyse:

I	0,1589	Substanz:	0,4038	CO_2	0,0965	H_2O
II	0,1469	„	0,3728	CO_2	0,0872	H_2O
III	0,1974	„	13,3 ccm N (17 ° 740 mm).			

Für $C_{11}H_{13}O_2N = 191$

	berechnet	gefunden		
		I	II	III
% C	69,1	69,3	69,2	
% H	6,8	6,7	6,7	
% N	7,3			7,6

Kondensation mit Phenylhydrazin

Die Kondensation des Säureamids mit Phenylhydrazin vollzieht sich genau ebenso wie beim Propionylphenylessigester. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man dasselbe 1-Phenyl-3-äthyl-4-phenylpyrazolon wie dort. Schmelzpunkt 197 °.

B.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Propionylphenylessigester.

I.

Bromierung mit Phosphorpentabromid.

Die Reaktion.

Die Reaktion des Propionylphenylessigesters mit Phosphorpentabromid vollzieht sich allmählich bei Zimmertemperatur unter Bromwasserstoffentwicklung. Die Versuche, aus der Reaktionsmasse durch Vakuumdestillation ein einheitliches Produkt zu gewinnen, schlugen fehl. Es destilliert innerhalb eines grossen Temperaturintervalls nur eine sehr geringe Menge über. Der Kolbeninhalt färbt sich dunkler, spaltet bei höherer Temperatur Bromwasserstoff ab; ein zähes schwarzes Harz bleibt zurück.

Wird dagegen das Reaktionsprodukt aus neutralem oder sodaalkalischem Wasser der Dampfdestillation unterworfen, so erhält man zwei Produkte: das eine ist ein neutrales Oel, mit Wasserdampf flüchtig (Methylatropasäureester), das andere eine feste Säure, die im Destillationskolben zurückbleibt (das Oxylacton).

Es wurde nach folgendem Verfahren gearbeitet:

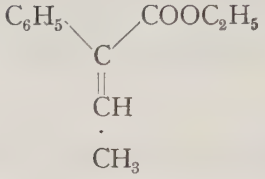
Zu 18 g Phosphortribromid (1 Mol. = 14,8) gibt man allmählich 8,7 g Brom (= 1 Mol.). Zu dem so erhaltenen Gemisch von Phosphortri- und -pentabromid werden 12 g (= 1 Mol.) Propionylphenylessigester auf einmal zugegeben. — Es tritt langsame Bromwasserstoffentwicklung ein. Sie wird gegen Ende der Reaktion träger und dann durch gelindes Erwärmen beschleunigt, bis alles Phosphorpentabromid aufgebraucht ist.

Es wird kaltes Wasser zugegeben, und die Bromwasserstoffsäure nach der Zersetzung des Phosphortribromids mit Soda neutralisiert. Das Ganze wird nun der Dampfdestillation unterworfen.

Ein Teil geht mit Wasser als neutrales Oel über, ein anderer bleibt ölig zurück und erstarrt nach einigem Stehen krystallinisch. — Die Mutterlauge zeigt stark saure Reaktion.

1. **Das mit Wasserdampf übergehende Oel.**

Methylatropasäureester



Dieses Oel wird in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum fraktioniert.

Die erste Destillation geht innerhalb 10° über; wiederholt erhält man den Methylatropasäureester innerhalb 3° rein als bromfreie, schwach gelblich gefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Analyse:

0,1031 Substanz: 0,2858 CO_2 und 0,0684 H_2O.

Für $C_{12}H_{14}O_2 = 190$

	berechnet	gefunden
% C	75,8	75,6
% H	7,4	7,4

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykmann.

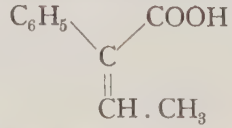
Phenol: 18,69.

	Substanz:	Gefrierpunktsdepr.:	
I	0,1416	0,30°	je 3 mal bestimmt
II	0,2794	0,59°	
III	0,4252	0,91°	

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$	gefunden		
	I	II	III
190	189	190	188

Verseifung des Methylatropasäureesters.

Methylatropasäure



Der nach der Dampfdestillation erhaltene rohe Methylatropasäureester wird ohne besondere Reinigung durch Rektifikation mit

20 %iger Salzsäure 7 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Die verseifte Säure wird in Natronlauge gelöst, von geringen Mengen ungelösten Oels durch Filtration durch ein nasses Filter befreit und dann durch Salzsäure wieder ausgefällt. Ein schweres weisses, krystallinisches Pulver fällt zu Boden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird die reine Methylatropasäure erhalten.

Ueber zolllange drusige, massige, farblose Prismen; aus kochendem Wasser glänzende, weisse Blättchen. Schmelzpunkt 138°, wird bei 135° weich. — Schmelzpunkt der Methylatropasäure[1]) aus phenylessigsaurem Natrium, Paraldehyd und Essigsäureanhydrit nach der Perkin'schen Synthese 135°.

Titration:

Lösungsmittel: verdünnter Alkohol.
Indikator: Phenolphtaleïn.
0,1442 g Substanz brauchten 8,9 ccm $^1/_{10}$ N. KOH
berechnet 8,9 ccm.

Analyse:

I	0,1086	Substanz:	0,2939	CO_2	und	0,0604	H_2O
II	0,1323	„	0,3602	„	„	0,0728	„
III	0,1041	„	0,2824	„	„	0,0563	„

Für $C_{10}H_{10}O_2 = 162$

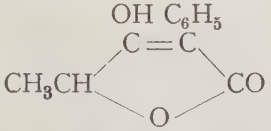
	berechnet	gefunden		
		I	II	III
% C	74,1	73,8	74,2	74,0
% H	6,2	6,2	6,2	6,1

---

2. **Die nach der Dampfdestillation zurückbleibende feste Säure.**

1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlacton

(1-Phenyl-2—3-dioxy-Δ^1-pentensäurelacton)



Die Dampfdestillation wurde unterbrochen, als nur noch schwach getrübtes Wasser überging.

Beim Abkühlen des Dampfdestillationsrückstandes krystallisiert

1) A. Oglialoro Gazz. chim. 15, 514 [1885],

dieses Oxylacton aus. Zur Reinigung wird in Natronlauge gelöst, mit etwas Tierkohle ungelöst gebliebenes Oel entfernt, und das klare Filtrat mit Salzsäure genügend angesäuert. Ein Krystallpulver fällt aus.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Wasser erhält man das Oxylacton in Form harter, meist zu Krusten vereinigter, glänzender Krystallmassen.

Löslich nur in Alkohol und in viel kochendem Wasser; unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform. Schmelzpunkt 178°. Rötet feuchtes Lackmuspapier wie eine gewöhnliche Säure. Charakteristisch ist die Eisenchloridfärbung. In konzentrierter alkoholischer Lösung gibt Eisenchlorid ein tiefes Indigoblau, das beim Verdünnen mit Alkohol an Intensität abnimmt. In verdünnter alkoholischer Lösung dagegen gibt wenig Eisenchlorid ein stumpfes Grün, das durch mehr Eisenchlorid lebhafter grün wird. Auch diese Färbung bleibt auf weiteren Alkoholzusatz für sich als grün bestehen. Sowohl die blaue, als auch die grüne Färbung gehen auf Zusatz von Natriumacetat in dasselbe dunkle Braunrot über.

Titration:

Lösungsmittel: verdünnter Alkohol.

Indikator: Phenolphtaleïn.

0,2092 g Substanz brauchten 11,0 ccm $^1/_{10}$ N. KOH

berechnet 11,0 ccm.

Analyse:

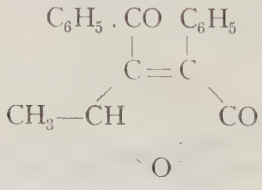
I 0,1634 Substanz: 0,4158 CO_2 und 0,0762 H_2O

II 0,1602 „ 0,4069 „ „ 0,0760 „

Für $C_{11}H_{10}O_3 = 190$

	berechnet	gefunden	
		I	II
% C	69,5	69,4	69,3
% H	5,3	5,2	5,3

Benzoylverbindung



Während die Schotten-Baumannsche Benzoylierungsmethode

hier versagt, gibt das Claisensche Pyridinverfahren in einfacher und glatter Weise ein vorzügliches Resultat:

0,95 g fein gepulvertes Oxylacton (= 1 Mol.) werden mit 0,8 g Pyridin (= 1 Mol.) durchfeuchtet, und dazu 0,8 g Benzoylchlorid (0,7 g = 1 Mol.) zugegeben. Es tritt sofort Reaktion ein unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Das Ganze wird mit einem Glasstab gut durchgerührt. Nach längerem Stehen gibt man zu der beinah festen Masse Aether und löst in der Wärme das Benzoylprodukt. Salzsaures Pyridin bleibt zurück.

Aus dem Aether kommt beim Erkalten das Benzoylderivat in grossen klaren Krystallen heraus. Es wird gepulvert und solange an der Luft liegen gelassen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Durch nochmalige Krystallisation aus Aether wird es analysenrein erhalten. Schmelzpunkt 100°.

Analyse:

0,1281 Substanz gaben 0,3458 CO_2 und 0,0532 H_2O

Für $C_{18}H_{14}O_4 = 294$

	berechnet	gefunden
% C	73,5	73,6
% H	4,7	4,7

Bildungsweise und Konstitutionsnachweis

des Methylatropasäureesters

und des 1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlactons.

Die Kohlenoxydspaltung bei der Bildung des Methylatropasäureesters.

Zum Nachweis des bei der Dampfdestillation des α-Brompropionylphenylessigesters sich entwickelnden Kohlenoxydgases wurde folgender Versuch angestellt:

In Kältemischung befindet sich in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben das aus 50 g Phosphortribromid (54 g = 2 Mol.) und 16 g Brom (= 1 Mol.) hergestellte Gemisch von Phosphortri- und -pentabromid. Dazu werden auf einmal 22 g Propionylphenylessigester (1 Mol.) zugegeben. Es wird wiederholt gut durchgeschüttelt. Ein grosser Teil des Phosphorpentabromids geht in Lösung, ohne dass auch nur eine Spur Bromwasserstoff bemerkbar würde. Das Ganze wird noch über Nacht bei strenger Winterkälte stehen

gelassen. Das Phosphorpentabromid geht bis auf einen sehr geringen Teil in Lösung. Es entweicht zum Schluss etwas Bromwasserstoff.

Das Reaktionsprodukt wird in Eiswasser gegossen, mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und dann der Dampfdestillation unterworfen.

Zur Prüfung auf entweichende Gase wird der Dampfdestillationsapparat zum Vertreiben der Luft mit einem Kohlensäureentwickler in Verbindung gesetzt. Die Vorlage wird luftdicht mit dem Kühler verbunden. Eine eingefügte Glasröhre vermittelt die Verbindung der Vorlage mit einem in einer Kältemischung stehenden U-Rohr. Dieses wird mit einer mit Kalilauge gefüllten Absorptionsröhre, und letztere endlich mit einem Glasballon in Verbindung gesetzt, der grössere Mengen entweichenden Gases zu sammeln im stande ist.

Nachdem aus dem ganzen Apparat die Luft durch Kohlensäure vertrieben ist, und diese in der gefüllten Absorptionsröhre ganz aufgenommen wird, wird das Durchleiten von Kohlensäure unterbrochen, und die Dampfdestillation begonnen.

Unter Schäumen entweicht das Kohlenoxyd, welches die Kältemischung passiert und allmählich nach der Verdrängung der Kohlensäure sich über der Kalilauge der Absorptionsröhre ansammelt. Von Zeit zu Zeit wird das Gas in den Glasballon übergetrieben.

Mit einem Destillat von ca. 2 L. Flüssigkeit wurde auf diese Weise annähernd 1 L. Kohlenoxyd aufgefangen.

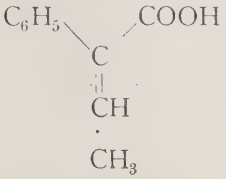
Im U-Rohr in der Kältemischung hatte sich nur etwas Wasser — auch kein Bromäthyl — angesammelt.

Identifizierung des Gases als Kohlenoxyd.

Entzündet brennt es mit fahler, blauer Flamme; auf Palladiumnitrat wirkt es reduzierend: Ein damit befeuchtetes Filtrierpapier wird durch das darauf strömende Gas geschwärzt. In salzsaurer Kupferchlorürlösung endlich wird es zu 97 % absorbiert. Es ist daher reines Kohlenoxyd.

Der übergegangene Methylatropasäureester im Vakuum fraktioniert ergab an diesem eine Ausbeute von 7,5 g (innerhalb 10°) entsprechend 40 % d. Th. Die durch Bildung dieser Menge Ester freigewordene Kohlenoxydmenge berechnet sich für 40 % auf 0,9 L. Die oben gefundene Menge ist annähernd 1 L.

Die Spaltung der Methylatropasäure durch Oxydation mit Permanganat.



0,10 g Methylatropasäure werden in wenig Soda gelöst und mit Wasser auf ein Volumen von 6 ccm gebracht. Diese Lösung wird durch Kältemischung zum Teil zum Erstarren gebracht, und dann unter beständigem Umrühren eine 4 %ige Permanganatlösung allmählich zugegeben. (Auf 1 Mol. Säure = 0,10 g $^5/_3$ Mol. Permanganat = 0,17 g.)

Die Oxydation tritt momentan ein, und gleich nach den ersten Tropfen Permanganat ist der Geruch nach Acetaldehyd wahrzunehmen, der im weiteren Verlauf stark hervortritt. Ist alles Permanganat zugegeben, so wird über Nacht stehen gelassen, vom Braunstein abfiltriert und ausgewaschen.

Das gesamte Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, und dazu eine Lösung von wenigen Tropfen Phenylhydrazin in Salzsäure zugegeben. Es tritt gelbe Trübung ein. Beim Umrühren scheidet sich das Benzoylameisensäurephenylhydrazon in voluminösen, gelben Flocken aus.

Ausbeute:

Berechnet 1,50 g; gefunden 0,90 g, entsprechend 60 % d. Th.

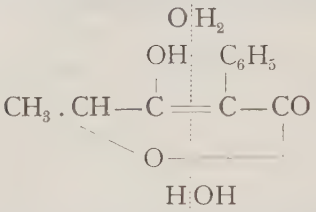
Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig werden gelbe Nadeln erhalten; Schmelzpunkt 154° (CO_2) identisch mit dem Benzoylameisensäurephenylhydrazon aus den Oxydationsprodukten der α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäuren.

Bildungsweise des 1-Phenyl-2-oxy-Δ^1-crotonlactons.

Das Auftreten von freier Bromwasserstoffsäure bei der Darstellung dieses Oxylactons aus γ-Brompropionylphenylessigester[1]) durch Kochen mit Wasser gibt das experimentelle Material zur Deutung des dabei stattfindenden Vorgangs.

1) s. Darstellung des Oxylactons.

Spaltung des Oxylactons durch Barytlauge.



10 g Oxylacton werden mit 80 g Barythydrat und 250 ccm Wasser 30 Stunden lang in einer Kupferblase unter Rückfluss im Sieden erhalten.

Die Barytlauge zeigt schwache Gelbfärbung. Neben geringen Mengen eines flüchtigen Oeles hat sich etwas Baryumcarbonat ausgeschieden.

Das Baryum wird heiss mit Schwefelsäure genau ausgefällt, und die Lösung klar abfiltriert. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingeengt und zur Krystallisation beiseite gestellt.

a) Die erste Krystallisation ergibt neben Ausgangsmaterial noch eine syrupöse Säure. Durch Waschen mit Benzol geht letztere in Lösung, das unveränderte Oxylacton bleibt rein zurück und wurde nach dem Umkrystallisieren erkannt.

b) Phenylessigsäure.

Beim weiteren Einengen der Mutterlauge von a) wird eine 2. Krystallisation erhalten, die aus Phenylessigsäure besteht. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser zeigen die atlasglänzenden Blätter vom Schmelzpunkt 76°, dass Phenylessigsäure vorliegt.

Folgende Analyse bestätigt dies:

0,1635 Substanz gaben 0,4218 CO_2 und 0,0826 H_2O

Für $C_8H_8O_2 = 136$

	berechnet	gefunden
% C	70,6	70,3
% H	5,9	5,7

c) Die Mutterlauge der 2. Krystallisation wird mit wenig Aether einmal ausgeäthert. Der Aetherauszug enthält noch etwas Phenylessigsäure neben weiteren Mengen einer öligen Säure, die bei langem Stehen krystallinisch wird. — Sie wurde der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht.

d) Milchsäure als Zinklactat.

Die nach der Aetherextraktion hinterbleibende noch stark sauer reagierende wässrige Lösung wird durch Kochen mit Zinkcarbonat neutralisiert; die klare Zinksalzlösung eingeengt, bis sich in der Wärme schon ein kleiner Teil festen Zinksalzes in Krusten abscheidet, von diesen filtriert und der Krystallisation überlassen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser wird reines Zinklactat erhalten, welches lufttrocken zur Analyse gelangte.

Analyse:

I 0,1964 Substanz gaben bei 105° 0,0355 H_2O ab
II 0,1609 „ ergaben beim Veraschen 0,0537 ZnO

	Berechnet für $Zn(A)_2 + 3\,H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
% aq	18,2	18,1	
% Zn	21,9		21,9

II.

Bromierung des Propionylphenylessigesters durch freies Brom.

1. Darstellung des Methylatropasäureesters.

Nachdem die vorhergehenden Untersuchungen zur Annahme zwingen, dass nur eine Wasserstoffsubstitution durch Brom vorliegt, konnte daran gedacht werden, diese Deutung dadurch zu bestätigen, dass man statt Phosphorpentabromid Brom einwirken liess.

Zu 22 g (= 1 Mol.) Propionylphenylessigester wird ungefähr die doppelte Menge Eis gegeben und durch Kältemischung abgekühlt. Unter kräftigem Umschütteln werden dazu 16 g Brom (= 1 Mol.) in kleinen Portionen zugegeben. Die Farbe des Broms verschwindet sofort, und zum Schluss wird eine gelbrot gefärbte zähe Masse erhalten. Man nimmt aus der Kältemischung heraus und lässt bei Zimmertemperatur solange stehen, bis auf dem Oel nur noch wenig Eis herumschwimmt. Dazu wird eine Lösung von 28 g (= 1 Mol.) krystallisierter Soda gegeben, und das Ganze der Dampfdestillation unterworfen.

Unter Kohlenoxydentwicklung destilliert Methylatropasäureester über, der ausgesalzen, mit Aether extrahiert, getrocknet und fraktioniert wird.

Im Vakuum werden so innerhalb 10° 9,7 g erhalten. Berechnet 19 g d. i. 51 % d. Th.

Durch nochmalige Destillation gelangte eine Fraktion innerhalb 3° zur Analyse.

0,1046 Substanz: 0,2902 CO_2 0,0700 H_2O

Für $C_{12}H_{14}O_2 = 190$

	berechnet	gefunden
% C	75,8	75,7
% H	7,4	7,5

Beobachtete Siedepunkte des Methylatropasäureesters:

Bei 11	mm	123—126°
15	„	128—131°
22	„	143—146°

Anmerkung. Der bei der 1. Vakuumdestillation im Fraktionskolben verbleibende nicht unbeträchtliche Rückstand ist stark bromhaltig. Er spaltet im Vakuum bei höherem Erhitzen Bromwasserstoff ab unter Verharzung. Es ist vermutlich Brompropionylphenylessigester. Diese Tatsache kann vielleicht zu Verbesserungen dieser Methode der Darstellung des Methylatropasäureesters verwertet werden.

2. Darstellung des 1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlactons.

22 g Propionylphenylessigester (1 Mol.) werden in 50 g Chloroform gelöst, und dazu langsam und unter Umschütteln 16 g Brom (1 Mol.) zugefügt. Das Brom wird sofort entfärbt; es entweicht Bromwasserstoff. Nach 24stündigem Stehen wird die stark bromwasserstoffsaure Chloroformlösung wiederholt mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen, das Chloroform abdestilliert, und das übrig bleibende Oel — der γ-Brompropionylphenylessigester — mit Wasser 30 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Geringe Mengen eines öligen Körpers werden mit Dampf abgeblasen. Beim Erkalten erstarrt das Oxylacton zu einer fast weissen, krystallinischen Masse. Ausbeute 90 % d. Th. an diesem Produkt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol ist der Körper rein. Schmelzpunkt 178°.

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch eine kleine Menge Oxylacton. Zuletzt bleibt konzentrierte wässerige Bromwasserstoffsäure zurück.

C.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester.

Die Reaktion wird im Gegensatz zur Geuther'schen Reaktion mit gleichen Molekülen Phosphorpentachlorid und Ketoester in der Kälte ausgeführt.

Durch Aenderung von Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer und der Menge der auf einmal zu verarbeitenden Materialien bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester schwankt das Verhältnis zwischen leicht und schwer verseifbaren Produkten innerhalb weiter Grenzen. Einer grösseren Versuchsreihe entnommen ist die im folgenden beschriebene Chlorierungsmethode. Sie gab bei Wiederholungen gleiche Resultate. Es ist zugleich derjenige Versuch, welcher ein Maximum an leicht verseifbaren Estern, also die grösste Menge an β-chlorierten Δ^1-Säuren zu gewinnen gestattet.

Die Reaktion und die partielle Verseifung der Reaktionsprodukte.

Es gelangen zur Reaktion 45 g Propionylphenylessigester (1 Mol.) 45 g Phosphorpentachlorid (1 Mol. = 42,6 g).

Die Reaktion vollzieht sich in einem geräumigen Kolben mit Chlorcalciumrohr bei Zimmertemperatur ohne weitere Kühlung, wenn das Phosphorpentachlorid in den durch Eis vorher gut gekühlten Ketoester eingetragen wird. Zeitweiliges Umschütteln beschleunigt den Prozess, der unter Chlorwasserstoffentwicklung sich ruhig abspielt.

Nach eintägigem Stehen wird mit dem ca. 6fachen Volumen Wasser versetzt. Bei vorsichtigem Umschütteln tritt durch Zersetzung des Phosphoroxychlorids Erwärmung ein. Bei etwa 50° beginnt bereits die Verseifung unter Entwicklung von Chloräthyl. Wird diese zu heftig, so genügt zur Mässigung der Gasentwicklung kurzes Einstellen in kaltes Wasser. Verlangsamt sie sich allmählich, so wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und erwärmt. Es entweichen Ströme von Chloräthyl unter lebhaftem Schäumen des im Kolben herumschwimmenden bräunlichen Oeles. Noch vor Eintritt des Siedens hört bereits die Entwicklung von Chloräthyl auf. Die Verseifung ist beendet. Nach 10 Minuten langem Kochen lässt man erkalten.

Das am Boden sitzende Oel wird beim Umschütteln rasch fest und weiss — bezw. halbfest durch beigemengtes Oel.

Dass die Verseifung des einen Teils der Ester so rasch von statten geht, der andere Teil dagegen einer Verseifung grossen Widerstand entgegensetzt, zeigen die daraufhin angestellten Versuche, die ergaben, dass nach mehrstündigem fortgesetztem Kochen, selbst nach 7 Stunden mit konzentrierter Salzsäure, die Ausbeute an Säuren nur ganz unwesentlich vergrössert wird, und das auf Kosten der Reinheit von Säuren und Ester. Beide färben sich durch das lange Kochen stark braun.

Die Reaktionsprodukte.

Nach der Verseifung wird das kalte, noch ölförmige oder bereits halbfest gewordene Produkt in Aether aufgenommen, die salzsaure wässrige Flüssigkeit abgelassen, und der Aether so lange mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis diese alkalisch bleibt.

I. Die Natronlauge hat jetzt alle sauren Bestandteile aufgenommen. Durch Ansäuern mit Salzsäure fallen diese ölig aus, werden aber beim Umrühren rasch fest. Sie sind rein weiss.

[α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure.]

II. Im Aether hinterbleiben alle neutralen Bestandteile.

[α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester.]

Sie sollen im Zusammenhang mit der aus letzterem hergestellten Aethoxyverbindung später behandelt werden.

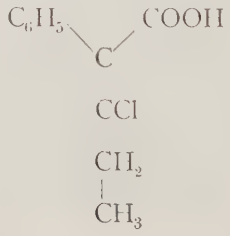
Quantitatives Ergebnis:

Saure Produkte: 60 % des angewandten Ketoesters oder 63 % d. Th. unter der Annahme, dass isomere α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäuren vorliegen. Der Rest ist neutrales Oel.

I.

α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure

α-Phenyl-γ-methyl-β-chlorcrotonsäure



Die nach obiger Angabe erhaltene Rohsäure besteht wahrscheinlich aus 2 besonderen Säuren. Sie wird einer fraktionierten Krystallisation aus Benzol unterworfen.

Durch öfteres Einengen der Mutterlaugen und wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol bis zum richtigen Schmelzpunkt konnten aus einem Versuche mit 180 g Rohsäure zusammen etwa 60 g reiner α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure gewonnen werden.

Die Säure krystallisiert aus warmem Benzol in seideglänzenden, weichen verfilzten Nädelchen, die an der Luft rasch ihren Glanz verlieren. Aus Ligroin krystallisiert sie in langen, glasglänzenden, spröden Nadeln. Für eine Reinigung ist dieses Lösungsmittel unbrauchbar. Schmelzpunkt 121°. Gegen Permanganat zeigt die Säure eine auffallende Beständigkeit. Eine sodaalkalische Lösung wird durch wenig Permanganat nach 10 Minuten erst merklich oxydiert. Nach 2 Stunden ist das Permanganat noch nicht entfärbt. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, sublimiert auf dem Wasserbad.

Titration:

Lösungsmittel: verdünnter Alkohol.

Indikator: Phenolphtaleïn.

0,2054 g Substanz: gefunden 9,8 ccm
berechnet 9,8 „ $^1/_{10}$ N. KOH

Analyse:

I 0,1280 Substanz: 0,2948 CO_2 0,0585 H_2O
II 0,1617 „ 0,1100 AgCl

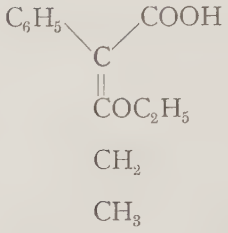
Für $C_{11}H_{11}O_2Cl = 210,5$

	berechnet	gefunden I	gefunden II
% C	62,7	62,8	
% H	5,2	5,1	
% Cl	16,9		16,8

Anmerkung. Aus den sich ergebenden grossen Mutterlaugen bei der fraktionierten Krystallisation der Rohsäure gelang es nicht, eine geom. isomere Säure in reinem Zustande zu isolieren. Trotz den grossen Mengen Säuren, die geopfert wurden, war eine weitere Trennung unmöglich. Eine Dampfdestillation treibt die oben isolierte Säure sehr schwer und nicht vollständig über. Der Kolbenrückstand färbt sich durch die sehr lang andauernde Destillation dunkel, und die übergegangene Säure zeigt noch nicht den Schmelzpunkt von 121°. Eine Vakuumdestillation der Restsäure wurde, allerdings in

α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure und alkoholisches Natriumalkoholat.

Drei strukturidentische α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäuren



4,0 g Natrium ($3\,^1/_2$ Mol.) werden in 60 g absolutem Alkohol gelöst, und dann 10,5 g α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure (1 Mol.) zugegeben.

Die klare Lösung wird 4 Stunden lang am Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht, wobei sich langsam Chlornatrium abscheidet. Darnach wird ins Oelbad gesetzt, und der grösste Teil des Alkohols bei 110—130° Badtemperatur abdestilliert. Nach Verlauf von ca. 1 Stunde ist die Temperatur im Innern des Kolbens bis auf 115° gestiegen. Die Operation wird dann unterbrochen.

Nach dem Erkalten wird die weisse, krystallinisch erstarrte Masse in Wasser gelöst, die nur schwach getrübte Lösung durch Aether geklärt und unter Kühlung durch eingeworfenes Eis allmählich mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, bis eben keine Ausfällung mehr erfolgt. Nach jedem Schwefelsäurezusatz wird die ölig ausfallende Aethoxysäure sofort in Aether aufgenommen.

Nach dem Trocknen des Aetherauszugs mit Natriumsulfat wird der Aether im Vakuum abdestilliert — zweckmässig im Saugkolben mit Kapillare und Wasser von 20—30° als Heizbad. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt eine fast farblose, schwach öldurchtränkte, krystallinische Masse. Sie wird der fraktionierten Krystallisation aus Ligroin unterworfen.

kleiner Menge, versucht. Ohne ein einheitlich siedendes Destillat zu bekommen, wurde ein Teil verharzt. Eine Krystallisation von Salzen hatte auch keinen Erfolg. Das einzig in Betracht kommende Salz war das Calciumsalz. Beim Erwärmen dieses behufs Krystallisation tritt Zersetzung der Säure ein. Das Kaliumsalz scheidet auf Zugabe von Alkohol Chlorkalium ab. Fraktionierte Krystallisation der freien Säure aus den verschiedensten Lösungsmitteln war ebenfalls nicht durchführbar.

α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure I
(Aethoxysäure I).

Die oben erhaltene Krystallmasse wird in leichtem Ligroin (Siedep. 35—70°) bei mässiger Wärme gelöst und der Krystallisation überlassen. Nach mehrstündigem Stehen erhält man diese Aethoxysäure in centimetergrossen, halbkugeligen, konzentrischen Krystalldrusen, die auf dem Filter gesammelt in glänzende, weisse, dünne Blättchen zerfallen.

Schmelzpunkt 92° (bei langsamem Erhitzen 91,5°) unter träger Kohlensäureentwicklung. — Das Kohlensäureabspaltungsprodukt kann durch Destillation allein nicht rein erhalten werden. — In alkoholischer Lösung gibt die Säure eine braunrote Färbung. In absolutem Aether tritt mit Bromchloroformlösung sofortige Entfärbung ein unter Bromwasserstoffabspaltung.

Ausbeute: 4,1 g (1. Kryst.) = 37 % d. Th.
Ausbeute der auf Ton gepressten Rohsäuren: 6,7 g = 60 % d. Th.
Titration:
— verdünnt alkoholische Lösung —
Phenolphtaleïn als Indikator.
0,2428 g Substanz: gefunden 11,0 ccm
berechnet 11,0 „ $^1/_{10}$ N. KOH

Analyse:
0,1010 Substanz: 0,2620 CO_2 0,0644 H_2O

Für $C_{13}H_{16}O_3 = 220$

	berechnet	gefunden
% C	70,9	70,8
% H	7,3	7,2

α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure II
(Aethoxysäure II).

Die nach mehrstündigem Stehen von den Drusen abfiltrierte Mutterlauge (cf. oben) wird zu weiteren Krystallisationen längere Zeit stehen gelassen. Aethoxysäure II erhält man dann entweder rein — in durchsichtigen 6seitigen Tafeln —, oder mit Aethoxysäure I vermengt in weissen Krusten an der Wandung des Gefässes.

Durch Lösen in Aether und Zusatz von etwas Ligroin wird Aethoxysäure II in glasglänzenden, grossen, 6seitigen, schief zugeschnittenen Tafeln erhalten.

Aus Aether-Ligroin krystallisiert diese Säure stets zuerst aus, und es bedarf eines grossen Einengens der Mutterlauge, bis endlich die charakteristischen drusigen weissen Krystalle der Aethoxysäure I zum Vorschein kommen.

Nicht immer so einfach ist die erste Krystallisation aus Ligroin. Bei der fraktionierten Krystallisation der Rohäthoxysäuren kam einmal auch die Aethoxysäure II als erste in Form der 6seitigen Täfelchen heraus. Es ist in diesem Falle der Moment nicht aus dem Auge zu verlieren, wo die weissen Drusen der Aethoxysäure I erscheinen. Wird alsdann abfiltriert, mit Aethoxysäure I angeimpft, so erhält man den grössten Teil derselben in reiner Form auskrystallisiert. Nach nicht zu langem Stehen und Abfiltrieren erhält man aus dieser Mutterlauge noch eine weitere Krystallisation der Aethoxysäure I neben wenig Aethoxysäure II.

Wird zuletzt das Ligroin in offenen Schalen zum Verdunsten gebracht, so hinterbleibt eine öldurchtränkte Krystallmasse. Nach dem Aufpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Ligroin werden daraus wieder die weissen Drusen der Aethoxysäure I erhalten.

Dieser letzte Rest der Äethoxysäure I zeigt eine bedeutend verminderte Krystallisationsfähigkeit.

Es sind dies Uebersättigungserscheinungen, welche aber bei der grossen Krystallisationsfähigkeit und den ganz charakteristischen Krystallformen dieser Körper der Reindarstellung derselben keine Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Schmelzpunkt 92,5—93,5° unter träger Kohlensäureentwicklung. Gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung dieselbe Braunfärbung wie Aethoxysäure I.

Aethoxysäure II entsteht neben Aethoxysäure I in bedeutend geringerer Menge (vielleicht den 4. Teil von dieser).

Analyse:

I 0,1046 Substanz: 0,2718 CO_2 0,0680 H_2O
II 0,1026 „ 0,2665 „ 0,0674 „

Für $C_{13}H_{16}O_3 = 220$

	berechnet	gefunden	
		I	II
% C	70,9	70,9	70,9
% H	7,3	7,3	7,4

α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure III

(Aethoxysäure III).

Der letzte Rest der Aethoxysäure I zeigt nach obigem eine bedeutend verminderte Krystallisationsfähigkeit. Sie enthält eine Aethoxysäure III.

Wird diese Restsäure in Ligroin gelöst, bis kalt keine Ausfällung mehr erfolgt, und lässt man im offenen Erlenmeyer das Ligroin bei Zimmertemperatur langsam verdunsten, so erhält man die Aethoxysäure III. Diese schiesst in langen, federartigen, seideglänzenden Krystallnadeln an. Die Drusen der Aethoxysäure I sind am Boden gruppiert, die Aethoxysäure III ragt aufrecht empor. — Dies ermöglicht eine leichte mechanische Trennung.

Krystallform, Aussehen, Schmelzpunkt (109° statt 108), Zersetzungspunkt lassen unzweifelhaft die Identität dieser mit der später beschriebenen erkennen (Analyse cf. loc. p. 62).

Kupfersalze der drei strukturidentischen Aethoxysäuren.

1. **Kupfersalz der Aethoxysäure I.**

0,5 g Säure werden in wenig Natronlauge gelöst und nach der Neutralisation von überschüssiger Lauge durch Essigsäure mit Kupfersulfat versetzt. Das Kupfersalz fällt als öliger Körper aus, der zu einer zähen Masse zusammenbackt und sehr langsam amorph fest wird. — Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol. Aus diesen Lösungsmitteln wurde das Kupfersalz stets als Oel erhalten, das sehr langsam zu einer amorphen spröden Masse erstarrt. Schmelzp. 132—133°. Zersetzungsp. 140—150° (Gasentwicklung).

Analyse:

0,1675 Substanz, vakuumtrocken } beim Veraschen 0,0245 CuO

	Berechnet	Gefunden
	$Cu(A^1)_2 + 2\,H_2O$	
% Cu	11,7	11,7 (?)

2. **Kupfersalz der Aethoxysäure II**

$Cu(A^1)_2 + 1\,H_2O$.

Die fein zerriebene Säure wird in wenig überschüssiger Natronlauge gelöst, und die Lösung mit Essigsäure neutralisiert. Kupfer-

sulfat fällt aus dieser Natriumsalzlösung das Kupfersalz als lebhaft grünes, krystallinisches Pulver. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wird es aus Alkohol und etwas Wasser in der Kälte auskrystallisiert. — Die verdünnt wässrig alkoholische Lösung wird beim Erhitzen rasch gelb und braun. — Es werden glänzende, beinahe rechteckige mikroskopische Tafeln erhalten von der Farbe des Schweinfurter Grüns. Löslich in Benzol, Aether, Ligroin, Chloroform. In Ligroin ist es sehr leicht löslich und bleibt beim Abdunsten amorph zurück. (Unterschied von Aethoxysäure III.)

Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes 144—145° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Im Schmelzrohr tritt erst bei ca. 160° merkliche Zersetzung ein.

Analyse:

I 0,1138 Substanz verloren im Vakuum über H_2SO_4
II leicht 0,0040 aq
0,1098 Subst. (vakuumtrocken) ergaben beim Veraschen 0,0171 CuO

Für $Cu(A^1)_2 + 1\,H_2O$

	berechnet	gefunden I	gefunden II
% aq	3,5	3,5	
% Cu	12,1		12,0

3. Kupfersalz der Aethoxysäure III
$Cu(A^1)_2 + 10\,H_2O$.

Kupfersulfat fällt aus der neutralen Natriumsalzlösung der Aethoxysäure III das Kupfersalz als grüne Flocken aus. Auf dem Filter gesammelt erhält man eine firnissartige klebrige Masse.

Durch Lösen in wenig Benzol und Zusatz von Ligroin erhält man das Salz leicht krystallisiert. — Lebhaft glänzende, durchscheinende, smaragdgrüne Krystalle von sehr regelmässiger kurzprismatischer Form. Es ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit in Ligroin. Aus Alkohol kommt es mit Wasser ölig heraus. Schmelzpunkt 135°. Beginn eintretender Zersetzung (Gasentwicklung) bei langsamem Erhitzen bei 143°. Bei etwa 180° verschwindet die grüne Farbe.

Analyse:

0,0763 Substanz blieben im Vakuum über Schwefelsäure absolut gewichtskonstant
0,0763 Substanz ergaben beim Veraschen 0,0089 CuO

Für $Cu(A^1)_2 + 10\,H_2O$

berechnet	gefunden
9,3 Cu	9,3 Cu

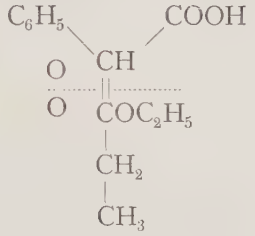
Berechnet für $Cu(A^1)_2 + 9\,H_2O$: 9,5 % Cu

„ $+ 11\,H_2O$: 9,0 % Cu

Fehlergrenze $\pm$ 0,0001 CuO = $\pm$ 0,1 % Cu.

Die Analyse wurde mit Sorgfalt ausgeführt.

Spaltung der drei strukturidentischen Aethoxysäuren durch Oxydation mit Permanganat.



1. Oxydation der Aethoxysäure I.

3,3 g Aethoxysäure I (1 Mol.) werden in wenig Soda gelöst, und das Volumen der Lösung mit Wasser auf etwa 150 ccm ergänzt. Diese Lösung wird durch eine schwache Kältemischung gekühlt und unter Turbinieren mit 4 %iger Permanganatlösung tropfenweise oxydiert. Die Temperatur stieg während der Oxydation nicht über 0°.

Verwendet werden 3,2 g Kaliumpermanganat ($^4/_3$ Moleküle entsprechend der berechneten Menge). Jeder einfallende Tropfen Permanganat wird momentan entfärbt, und gleich bei Beginn der Oxydation tritt der Geruch nach Propionsäureester auf. — Nach Beendigung der Oxydation wird das Ganze noch über Nacht stehen gelassen. Die wässrige Lösung wird vom Braunstein abfiltriert; letzterer mit heissem Wasser nachgewaschen. Das stark alkalische Filtrat enthält das Natriumsalz der Benzoylameisensäure.

Isolierung und Charakterisierung der Benzoylameisensäure als Benzoylameisensäurephenylhydrazon.

Die alkalische Lösung der Oxydationsprodukte wird mit Salzsäure angesäuert und mit einem Ueberschuss einer Lösung von

salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es tritt fast sofort gelbe Trübung ein. Beim Umrühren scheidet sich das Benzoylameisensäurephenylhydrazon in gelben voluminösen Flocken aus. Abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wurden 2,7 g erhalten. Berechnet 3,6 g d. i. 75 % d. Th.

Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig werden glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 154° [1]) erhalten (unter CO_2-Abspaltung).

Analyse:

0,1213 Substanz: 12,8 ccm N (18° 741 mm)

Für $C_{14}H_{12}O_2N_2 = 240$

	berechnet	gefunden
% N	11,7	11,8

2. Oxydation der Aethoxysäure II.

0,55 g Aethoxysäure II werden fein zerrieben in Soda gelöst und durch Wasserzusatz auf 20—30 ccm gebracht. Zu dieser stets auf 0° gehaltenen Lösung lässt man unter Turbinieren eine 4 %ige Permanganatlösung allmählich zufliessen (0,71 g Permanganat = $^4/_3$ der berechneten Menge). — Der Verlauf der Oxydation ist genau derselbe wie oben. Sehr bald tritt auch hier der Geruch des Propionsäureesters auf. Ist alles Permanganat zugegeben, so zeigt die starke Rotfärbung, dass noch überschüssiges Permanganat vorhanden ist. Dieses ist selbst nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht verschwunden, ein Beweis, dass Benzoylameisensäure in alkalischer Lösung gegen Permanganat ziemlich beständig ist.

Das noch nicht verbrauchte Permanganat wird nun durch etwas schweflige Säure zerstört, dann wird vom Braunstein abfiltriert, ausgewaschen, angesäuert und mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Es wurden 0,48 g Benzoylameisensäurephenylhydrazon erhalten. Berechnet 0,60 d. i. 80 % d. Th.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig wird es rein erhalten wie oben.

Analyse:

0,1770 Substanz: 0,4524 CO_2 0,0822 H_2O

1) In Uebereinstimmung mit der Literaturangabe.

Für $C_{14}H_{12}O_2N_2 = 240$

	berechnet	gefunden
% C	70,0	69,7
% H	5,0	5,2

3. Oxydation der Aethoxysäure III.

Die Oxydation wurde mit 0,10 g Aethoxysäure III wie oben und wie bei der Oxydation der Methylatropasäure ausgeführt. Der Verlauf ist ganz derselbe wie bei der Oxydation der Isomeren.

Verbraucht wurden bei 0° 2,4 ccm 4%ige Permanganatlösung; berechnet 2,4 ccm. Mit 2,5 ccm bleibt die Farbe des überschüssigen Permanganats längere Zeit bestehen.

Es ergaben sich

0,92 g Benzoylameisensäurephenylhydrazon (ausgewaschen und vakuumtrocken). Berechnet 1,1 g d. i. 84% d. Th.

α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure und alkoholisches Kali bei höherer Temperatur.

1. Einwirkung bei 140°.

α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure I.

3 g α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure werden mit alkoholischem Kali (3,5 g KOH, 7 g 90%ig. Alkohol) 16 Stunden lang im Rohr auf 135—142° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wird zuerst alkalisch und dann schwefelsauer mit Aether extrahiert. Der letztere Auszug liefert mit Natriumsulfat getrocknet und in offener Schale abgedunstet eine ölige Krystallmasse.

Auf Ton gestrichen und aus leichtem Ligroin umkrystallisiert, werden die weissen, drusig gruppierten Blätter der Aethoxysäure I erhalten.

Schmelzpunkt 92°, im Gemenge mit der früher erhaltenen Aethoxysäure I ebenfalls 92°. Mit dem Schmelzpunkt beginnt eine träge Kohlensäureentwicklung. Das Kupfersalz ist ebenfalls amorph.

Analyse:

0,1475 Substanz: 0,3832 CO_2 0,0974 H_2O

Für $C_{13}H_{16}O_3 = 220$

	berechnet	gefunden
% C	70,9	70,9
% H	7,3	7,4

2. Einwirkung bei 160°.

α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^1-pentensäure III
(und Aethoxysäure IV?).

3 g β-Chlor-Δ^1-säure werden mit alkoholischem Kali (3,5 g KOH, 7 g 90%ig. Alk.) 16 Stunden lang im Rohr auf 155—160° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit Aether geklärt, und die durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzte ölige Säure sofort in Aether aufgenommen. Der Aetherauszug wird mit Natriumsulfat getrocknet, und der Aether in offener Schale an der Luft abgedunstet. Es hinterbleibt eine ölige Krystallmasse, die auf Ton gestrichen und der Krystallisation aus leichtem Ligroin unterworfen wird.

Es werden als Hauptmenge glänzende, zu Rosetten gruppierte federförmige Nadeln: Aethoxysäure III, erhalten; daneben in geringerer Menge gelbliche verwachsene Aggregate:

Aethoxysäure IV(?)[1],

die durch mechanische Auslese von Aethoxysäure III getrennt werden konnten. Jede für sich wird nochmals umkrystallisiert.

Aethoxysäure III Schmelzpunkt 108°, Zersetzungspunkt ca. 126°[2])
Aethoxysäure IV „ 91,5°, „ „ 105°[2]).

Dass Aethoxysäure IV von Aethoxysäure I (gleiche Schmelzpunkte) verschieden ist, geht ausser der verschiedenen Krystallform auch noch aus der beträchtlichen Schmelzpunktserniedrigung (4°) eines Gemenges dieser Säuren hervor. Aethoxysäure III und Aethoxysäure IV werden in sodaalkalischer Lösung von Permanganat gleich rasch oxydiert.

Analyse:

Aethoxysäure III (Schmelzpunkt 108°)
0,1460 Substanz: 0,3790 CO_2 0,0959 H_2O
Aethoxysäure IV (Schmelzpunkt 91,5°)
0,0906 Substanz: 0,2353 CO_2 0,0512 H_2O

Für $C_{13}H_{16}O_3$ = 220

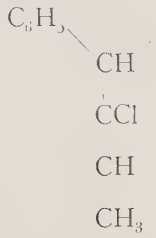
	berechnet	gefunden	
		Aethoxysäure III	IV
% C	70,9	70,8	70,8
% H	7,3	7,4	7,6

1) Wurde nur einmal dargestellt.

2) Bei langsamem Erwärmen. Sehr deutlich verschieden von den Isomeren I und II.

II.

α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester



Die bei der partiellen Verseifung der Reaktionsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester erhaltenen neutralen Produkte — unverseifte Ester — werden aus der ätherischen Lösung der Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge von den Säuren getrennt.

Wird der Aether abdestilliert, so zeigt das zurückbleibende Oel in alkoholischer Lösung braunrote Eisenchloridreaktion, wahrscheinlich hervorgerufen durch die Gegenwart von Propionylphenylessigester[1]), welcher genau denselben Siedepunkt zeigt wie der in dem Oel enthaltene β-Chlor-Δ^2-ester. Eine Trennung war also durch Destillation nicht auszuführen. — Mehrstündiges Kochen mit Salzsäure am Rückfluss wurde zuerst versucht. Es tritt Braunfärbung des Oels ein; der Ketoester ist zerstört, denn nach dem Ausschütteln in ätherischer Lösung mit Natronlauge[2]) war das Oel frei von jeder Spur Ketoester.

Die so erhaltene ätherische Lösung des gereinigten Esters wird mit Chlorcalcium getrocknet, und der Ester einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen.

Nachdem ungefähr die Hälfte des Oels als Vorlauf aufgefangen wurde, ging der Rest innerhalb 5° über. Bei der Wiederholung der Destillation dieser letzten Fraktion wurde der grösste Teil innerhalb 2° siedend aufgefangen. Es ist der

α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester.

Er gelangte so zur Analyse.

Farblose, stark lichtbrechende, anisartig riechende Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycols. Ausbeute 16% der Gesamtreaktion.

1) Es handelt sich jedenfalls nur um geringe Mengen.

2) Sie entfernt braunes Harz.

Analyse:

I	0,1310	Substanz:	0,3130	CO_2	0,0750	H_2O
II	0,1183	„	0,2838	CO_2	0,0677	H_2O
III	0,1545	„	0,0938	AgCl		

Für $C_{13}H_{15}O_2Cl = 238,5$

	berechnet	gefunden		
		I	II	III
% C	65,4	65,2	65,4	
% H	6,3	6,4	6,4	
% Cl	14,9			15,0

Die Reinigung des für die Weiterverarbeitung hergestellten β-Chlor-Δ^2-esters wurde fernerhin mit Natronlauge durchgeführt, indem vor der Fraktionierung das Oel mit 5%iger Natronlauge $^3/_4$ Stunden lang kräftig turbiniert wird[1]). Nach dem Aufnehmen in Aether, Trocknen und Abdestillieren des Aethers werden durch wiederholte Destillation des jeweiligen Vorlaufs im Vakuum die innerhalb 5° liegenden Fraktionen des β-Chlor-Δ^2-Esters gesammelt. Obgleich dieser noch schwache Eisenchloridreaktion ergab, so ist er doch für eine Weiterverarbeitung[2]) genügend rein, was folgende damit ausgeführte Chlorbestimmung ergibt:

0,2020 g Substanz: 0,1201 AgCl

Für $C_{13}H_{15}O_2Cl = 238,5$

	berechnet	gefunden
% Cl	14,9	14,7

Beobachtete Siedepunkte:

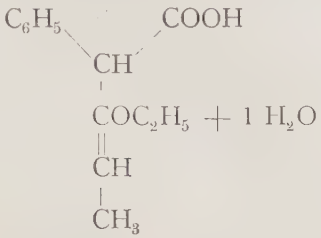
Bei	11 mm	150—155°; 153°
	14 „	156—158°
	18 „	159—161°
	20 „	162—165°

1) Die Natronlauge wird nach dieser Behandlung stark chlorhaltig!

2) Eine Umgehung dieser mit Zersetzungen und Verlusten verbundenen Reinigungsmethoden wird sich durch Anwendung einer entsprechend grösseren Phosphorpentachloridmenge bei der Darstellung leicht bewerkstelligen lassen.

α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester und alkoholisches Kali.

1. α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^2-pentensäure



12 g β-Chlor-Δ^2-ester (1 Mol.) werden in 10 %iges alkoholisches Kali (11,3 KOH = 4 Mol.) eingetragen.

Sofort beginnt die Ausscheidung von Chlorkalium unter Wärmeentwicklung und Braunfärbung.

Nach einigem Stehen wird aufs Wasserbad gesetzt und zur Verseifung des gebildeten Aethoxy-Δ^2-Esters 2 1/2 Stunden erhitzt unter Abdestillieren des Alkohols.

Alsdann wird in Wasser gelöst, darin suspendiertes Oel (geringe Menge) mit Aether entfernt, und die klare, durch eingeworfenes Eis gekühlte Lösung nach dem Ueberschichten mit Aether durch vorsichtigen Zusatz der eben hinreichenden Menge Schwefelsäure in Portionen zersetzt. Die nach jedesmaligem Schwefelsäurezusatz ölig ausfallende Säure wird sofort in Aether aufgenommen.

Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum vom grössten Teil des Aethers befreit.

Beginnt aus der eingeengten ätherischen Lösung die Aethoxysäure auszukrystallisieren, so wird das Vakuum aufgehoben, und die übersättigte ätherische Lösung noch mit etwas leichtem Ligroin versetzt. Nach einigem Stehen in der Kälte werden zentimetergrosse, sehr regelmässig ausgebildete, glashelle, 6seitige, schief abgeschnittene Tafeln erhalten. Es ist die α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^2-pentensäure. Zur Analyse wurde sie noch einmal aus Aether-Ligroin umkrystallisiert.

Ausbeute: Aus 12 g Ester 4,6 g Aethoxysäure.

Berechnet: 12 g d. i. 38 % d. Th.

Schmelzpunkt 86—87° unter lebhafter Kohlensäureabspaltung[1]). Es krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.

1) Trotz der auffallenden Leichtigkeit, mit der diese Aethoxysäure Kohlensäure abspaltet, gelang es nicht, durch Destillation das α-Phenyl-

Bei einem Versuch, das Krystallwasser der Säure zu entziehen — im Vakuum über Schwefelsäure — zerfloss sie nach wenigen Stunden zu einem neutralen Oel. Langsamer fand diese Veränderung auch schon beim Aufbewahren im Präparatenglase statt.

Unter Ligroin scheint die Säure beständiger zu sein. Der beginnende Zerfall der Aethoxysäure konnte auf Ligroinzusatz sistiert werden. — Ein andermal konnte die Säure lange Zeit im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure liegen bleiben, ohne dass eine Veränderung bemerkbar war. Die Krystalle verwitterten unter Wasserabgabe.

Die Bedingungen für diese merkwürdigen Veränderungen der Säuren wurden nicht ermittelt[1]).

Charakteristisch für die Aethoxy-Δ^2-Säure ist eine Eisenchloridreaktion. In alkoholischer Lösung ruft Eisenchlorid zunächst keine Veränderung hervor. Nach dem Stehen von einigen Minuten erhält man ein intensives Violett bis Braunrot. Beim Stehen mit Alkohol allein tritt diese Farbreaktion nicht sofort auf Zusatz von Eisenchlorid ein. Es ist also die Gegenwart von Eisenchlorid notwendig, die in der Säure eine Veränderung hervorruft, welche die ziemlich empfindliche Eisenchloridreaktion verursacht. Ob die Färbung auf einer Enolisation des Moleküls beruht, wurde experimentell nicht untersucht.

Während die Aethoxy-Δ^2-säure in Aether sich klar löst, entsteht beim Lösen in Chloroform eine starke Trübung. Das Krystallwasser setzt sich an der Wand des Reagensglases in Tropfen nieder.

Titration:

Lösungsmittel: verdünnter Alkohol.
Indikator: Phenolphtaleïn.

0,2131 Substanz: 8,85 ccm $^1/_{10}$ N. KOH

berechnet

für $C_{13}H_{16}O_3 + 1\ H_2O$: 8,90 ccm

β-äthoxyl-Δ^1-penten rein zu erhalten. Es wurde stets zu wenig C und H gefunden. Vielleicht tritt Lactonisierung ein.

1) Es scheint, als ob die Gegenwart einer Mineralsäure (HBr) diesen Zerfall sehr beschleunigt. Es ist möglich, dass ein Lacton gebildet wird Das Entweichen von CO_2 wurde nicht beobachtet.

$$CH_3 . \underset{\underset{O}{|}}{CH} - CH(OC_2H_5)CH(C_6H_5)CO \quad (?)$$

Analyse:

I 0,1776 Substanz — $^1/_2{}^h$ i. trock. CO_2 getrocknet — 0,4297 CO_2 0,1216 H_2O

II 0,1918 „ — $2\,^1/_2{}^h$ i. trock. CO_2 getrocknet — 0,4594 CO_2 0,1304 H_2O

III 0,1187 „ — $^1/_2$ Tag an freier Luft — 0,2855 CO_2 0,0803 H_2O

Für $C_{13}H_{16}O_3 + H_2O = 238$

	berechnet	gefunden		
		I	II	III
% C	65,55	66,0	65,3	65,6
% H	7,6	7,6	7,6	7,6

IV. Analyse einer Säure, 2^h im Exsikkator, dann von Oel durch Waschen mit leichtem Ligroin auf Ton gereinigt.

0,1063 Substanz: 0,2738 CO_2 0,0654 H_2O

Für $C_{13}H_{16}O_3$

	berechnet	gefunden
% C	70,9	70,3
% H	7,3	6,9

2. α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure — Umlagerung.

Nachdem bei der Darstellung der Aethoxy-Δ^2-säure diese aus Aether-Ligroin auskrystallisiert ist, erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbad ein hellbraunes Oel als grösste Menge des Reaktionsprodukts. Es enthält chlorhaltige Säuren.

Es wird in Aether gelöst und mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt. Salzsäure gibt aus der alkalischen Lösung eine ölige Fällung, die allmählich halbfest wird.

Wiederholte Krystallisation aus Benzol liefert α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure vom Schmelzpunkt 121°. Krystallformen aus Ligroin und Benzol, sowie die Löslichkeitsverhältnisse der erhaltenen Säure stimmen damit überein.

Ausbeute:

Aus 24 g β-Chlor-Δ^2-ester wurden 2,5 g rohe Säuren erhalten. Diese bestehen zu einem kleinen Teil aus der β-Chlor-Δ^1-säure (Schmelzpunkt 121°). Der grössere Teil zeigt das Verhalten wie das Säuregemisch, in dem eine geometrisch-isomere β-Chlor-Δ^1-säure

vermutet wird[1]). — Geometrisch-isomere β-Chlor-Δ^1-säuren der Berechnung zu Grunde gelegt, ergibt einen Umsatz von 12 %[2]).

Die Verschiebung der Doppelbindung wäre dann zu einem Teil von 12 % des in Reaktion tretenden β-Chlor-Δ^2-esters erfolgt.

3. Benzyläthylketon

$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . C_6H_5$

Wird das zuletzt erhaltene, von den Säuren befreite neutrale Oel der Destillation im Vakuum unterworfen, so geht es glatt bei 111° über (16 mm).

Analyse:

0,1200 Substanz: 0,3552 CO_2 0,0876 H_2O

Für $C_{10}H_{12}O = 148$

	berechnet	gefunden
% C	81,0	80,7
% H	8,1	8,2

Der Siedepunkt des Ketons bei Luftdruck liegt bei 221—223° (737 mm) in Uebereinstimmung mit der Litteraturangabe (223—226°).

Mit Phenylhydrazin tritt im ersten Augenblick klare Lösung ein, dann aber erfolgt unter Erwärmung Reaktion mit Trübung des Gemisches durch ausgeschiedenes Wasser. — Das Phenylhydrazon wurde nicht fest.

Kupfersalz der α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^2-pentensäure

$Cu(A^1)_2$

0,50 g fein gepulverte Aethoxy-Δ^2-säure werden in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, und der Ueberschuss der letzteren mit Essigsäure neutralisiert. Dazu gibt man Kupfersulfat, das sofort einen hellgrünen Niederschlag des Kupfersalzes hervorruft. Abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wurden 0,49 g erhalten (86 %).

Durch Lösen in kaltem Alkohol fällt es auf Zusatz von etwas Wasser als hellblaues Pulver aus, das lufttrocken zur Analyse gelangte.

Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Schmelzpunkt 115—116° unter Gasentwicklung. In Benzol oder

1) pag. 53, Anmerkung.
2) pag. 32, theoret. Teil, Bedenken.

Chloroform gelöst fällt es auf Zusatz von Ligroin in feinen, sternförmig gruppierten, hellblauen Nadeln aus.

Das lufttrockene Salz bleibt im Vakuum über Schwefelsäure gewichtskonstant.

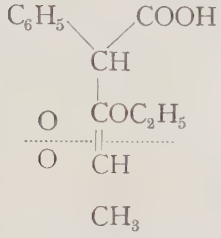
Kupferbestimmung:

0,1009 Substanz gaben beim Veraschen 0,0157 CuO

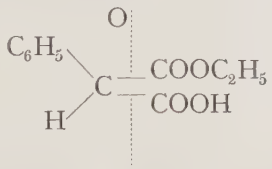
	Für $Cu(A^1)_2$	
	berechnet	gefunden
% Cu	12,6	12,4

Die Spaltung der α-Phenyl-β-äthoxyl-Δ^2-pentensäure durch Oxydation mit Permanganat.

a)



b)



1. **Totaloxydation** (Schema a und b).

0,24 g Aethoxy-Δ^2-säure werden fein zerrieben in wenig Soda gelöst und mit Wasser auf 10 ccm Vol. gebracht.

Unter Turbinieren wird mit 4%iger Permanganatlösung zunächst bei 0° oxydiert. Es tritt sofort der Geruch des Acetaldehyds auf. Nachdem ungefähr 2 (Atome) Sauerstoff[1]) verbraucht sind, wird der weitere Verlauf der Oxydation deutlich verlangsamt. Es wird bei Zimmertemperatur weiter oxydiert. Beim 3. Sauerstoff tritt neben dem Acetaldehyd noch der Geruch nach Benzaldehyd auf. Dieser nimmt bei der weiteren Oxydation zu, Acetaldehyd tritt mehr und mehr zurück. — Wird bei Zimmertemperatur so weit oxydiert, bis beide Aldehyde gänzlich verschwunden sind, so bleibt ein weiterer Zusatz von Permanganat für lange Zeit bestehen, ohne dass Entfärbung eintritt. In diesem Augenblick waren $5\,^1/_2$ Sauerstoff verbraucht.

Nimmt man als Oxydationsprodukte des Moleküls Benzoësäure, Essigsäure, Kohlensäure und Alkohol, so sind dazu 6 O nötig:

1) Aus der jeweilig verbrauchten Permanganatmenge berechnet.

$$C_{13}H_{16}O_3 + 12\ OH = C_7\ H_6\ O_2 \text{ Benzoësäure}$$
$$+ C_2\ H_4\ O_2 \text{ Essigsäure}$$
$$+ C_2\ \ \ O_4 \text{ 2 Kohlensäure}$$
$$+ C_2\ H_6\ O \text{ Alkohol}$$
$$C_{13}H_{28}O_{15} = C_{13}H_{16}O_9 + 6\ H_2O$$

Acetaldehyd wurde durch seine Reduktionswirkung gegen Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung nachgewiesen.

2. **Partielle Oxydation** (Schema a)

— Phenylmalonsäure —

3,5 g Δ^2-Aethoxysäure werden fein zerrieben in wenig Natronlauge gelöst und mit 200 g Wasser verdünnt.

Die Lösung wird im Becherglase in Kältemischung gestellt, wo sich die innere Wandung des Glases allmählich mit einer Schicht Eis bekleidet.

Es wird unter Turbinieren mit 80 ccm (2 O = 79) 4 %iger Permanganatlösung tropfenweise oxydiert.

Nach dem Absitzen des Braunsteins wird die klar filtrierte alkalische Lösung eingeengt, noch mit etwas Natronlauge versetzt und einige Stunden unter Rückfluss gekocht — zur Verseifung des Halbesters der Phenylmalonsäure.

Die mit Salzsäure angesäuerte Salzlösung wird mehrmals mit Aether extrahiert, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, und der Aether abdestilliert.

Es hinterbleibt ein braunes dickes Oel, das in der Kälte erstarrt. Auf Ton gepresst wird die Säure aus Aether mit Ligroin und aus Aether mit Benzol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 152° unter Kohlensäureentwicklung; Schmelzpunkt der wiedererstarrten Schmelze: 76.° (Phenylessigsäure). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Wasser; schwer in Ligroin, Benzol, Chloroform. Aus Wasser werden »glänzende Prismen erhalten, die zu strahligen Aggregaten vereinigt« sind.

Die Säure zeigt also volle Uebereinstimmung mit den von W. Wislicenus gegebenen Eigenschaften seiner Phenylmalonsäure [1]). Sie ist mit dieser identisch.

1) Ber. 27, 1091.

Anhang.

Das nach der partiellen Verseifung des Produkts der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester erhaltene neutrale Oel wurde nach der Behandlung mit verdünnter Natronlauge einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Als höchst siedende Fraktion wird so der α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester erhalten; und zwar in einer Ausbeute, die etwa der Hälfte des rohen Oeles entspricht. Die andere Hälfte geht als Vorlauf über.

Durch weiter fortgesetzte Fraktionierung im Vakuum gelang es, auch aus diesem Vorlauf ein einheitlich siedendes Produkt zu gewinnen (107—108° — 13 mm). Farbloses, esterartig riechendes, leichtflüssiges Oel.

Die Analyse desselben ergab einen Chlorgehalt, aus dem sich für 1 Atom Chlor im Molekül ein etwa 4 mal grösseres Molekulargewicht berechnet, als einem hier zu erwartenden Moleküle zutrifft.

Der niedrige Siedepunkt der Flüssigkeit spricht dafür, dass ein so hohes Molekulargewicht unmöglich ist. Die Flüssigkeit ist nicht einheitlich.

Der Siedepunkt im Vakuum und der Siedepunkt bei Luftdruck: 222—225° stimmen für Benzyläthylketon[1]). Bei der Destillation unter Luftdruck entweicht noch Chlorwasserstoff. Mit Phenylhydrazin reagiert das Oel wie Benzyläthylketon unter Wasseraustritt[2]).

Die Analyse gibt Werte zwischen Benzyläthylketon und einem β-Chlor-Δ-ester. Nimmt man an, es sei in dem Oel noch α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester (Siedepunkt 156—158° 14 mm) enthalten, so müsste bei einer Siededifferenz von 40° eine Trennung wohl möglich sein. Da dies aber nicht gelingt, so kann man fragen, ob hier vielleicht ein geometrisch isomerer β-Clor-Δ^2-ester vorliegt.

Das Benzyläthylketon könnte durch die Behandlung mit Natronlauge bei der Reinigung entstanden sein.

— Es ist dies eine Annahme, welche für die wenigen Anhaltspunkte, die bis jetzt vorliegen, in Uebereinstimmung steht.

1) Benzyläthylketon pg. 68.

2) loc. cit.

Der Berechnung der folgenden Analysen — das aus dem gefundenen Chlorgehalt sich ergebende Mischverhältnis von Cl-Δ-ester und Keton zu Grunde gelegt, zeigt folgendes Resultat (II).

Analyse:

I	0,1224	Substanz:	0,3474	CO_2	0,0788	H_2O
II	0,1169	„	0,3320	CO_2	0,0797	H_2O
III	0,1687	„	0,0248	AgCl.		

	Berechnet			Gefunden		
	I[1])	II[2])	III[3])	I	II	III
% C	81,8	77,8	65,4	77,4	77,5	
% H	8,2	7,7	6,3	7,5	7,6	
% Cl		3,64	14,88			3,64

1) Berechnet für Benzyläthylketon.
2) Berechnet für das Gemisch.
3) Berechnet für einen β-Cl-Δ-ester.

Berichtigungen.

pag. 29, Aethoyxsäure II, Kupfersalz: fast rechteckige Blättchen mit »1 aq« statt »5 aq«.
„ III, „ verliert sehr leicht »1 aq« statt »5 aq«.
„ III, „ Nadeln + »10 aq« statt »5 aq«.
pag. 30 Z. 10: statt »Chlornatrium«: »Chlorkalium«.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Stereoisomerie bei Allenderivaten — Sphenoid-Modell . . . 7

Allgemeiner Teil 9

Die Versuche zur Darstellung einer asymmetrischen Allencarbonsäure 9

Theoretischer Teil 12

A. Zur Darstellung von Propionylphenylessigester . 12

B. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Propionylphenylessigester 15

Die Reaktion 15

Brom substituiert in Cα und Cγ 17

Reaktionsprodukte 18

Methylatropasäureester aus α-Brompropionylphenylessigester 18

1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlacton aus γ-Brompropionylphenylessigester 20

Die Umwandlung von α-Brompropionylphenylessigester in γ-Brompropionylphenylessigester — Reaktionsschema . . . 21

Konstitutionsbeweise 23

Methylatropasäure: Oxydation 23

1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlacton: Säurespaltung mit Barytlauge 23

C. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester 24

Die Reaktion 24

partielle Verseifung 25

I. α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure 26

— Reaktionsprodukte mit alkoholischem Kali — drei strukturidentische β-Aethoxy-Δ^1-säuren 27

Tabelle für die Unterscheidung der 3 Aethoxysäuren und ihrer Kupfersalze 29

Seite

II. α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester 30
Reaktionsprodukte mit alkoholischem Kali 30
Anhang: Die Geuther'sche Reaktion 33

Experimenteller Teil 35

A. Darstellung des Propionylphenylessigesters . . . 35
Kondensation von Propionsäureester mit Benzylcyanid . . 35
Veresterung zu Propionylphenylessigester 37
— Pyrazolonderivat — 39
Anhang: α-Phenyl-β-oxy-Δ^1-pentensäureamid 39
— Pyrazolonderivat — 40

B. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Propionylphenylessigester 41
I. Bromierung mit Phosphorpentabromid 41
Die α-Bromsubstitution 42
Methylatropasäureester — Molekulargewicht . . . 42
Methylatropasäure 42
Die γ-Bromsubstitution 43
1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlacton 43
— Benzoylderivat — 44
Bildung und Konstitutionsbeweise 45
Methylatropasäureester 45
Kohlenoxydspaltung aus α-Bromketoester . . . 45
Spaltung durch Permanganatoxydation 47
1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlacton 47
Bromwasserstoffabspaltung aus γ-Bromketoester . . 47
Säurespaltung durch Barytlauge 48
II. Bromierung mit freiem Brom 49
Darstellung des Methylatropasäureesters 49
Darstellung des 1-Phenyl-2-oxy-3-methyl-Δ^1-crotonlactons . 50

C. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Propionylphenylessigester 51
Die Reaktion und partielle Verseifung 51
I. α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure 52
gegen alkoholisches Natriumäthylat 54
Aethoxysäure I 55
Aethoxysäure II 55
Aethoxysäure III 57
deren Kupfersalze 57
Spaltung der 3 Aethoxysäuren durch Permanganatoxydation 59
gegen alkoholisches Kali im Rohr 61
bei 140°: Aethoxysäure I 61
bei 160°: Aethoxysäure III 62
Aethoxysäure IV(?) 62

Seite

II. α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester 63
mit alkoholischem Kali 65
1. β-Aethoxy-Δ^2-Säure 65
2. Fittigsche Umlagerung: α-Phenyl-β-chlor-Δ^1-pentensäure 67
3. Benzyläthylketon 68
Kupfersalz 68
Oxydation mit Permanganat 69
totale — Benzaldehyd 69
partielle — Phenylmalonsäure 70
Anhang: Ein geometrisch isomerer α-Phenyl-β-chlor-Δ^2-pentensäureester (?) 71
Berichtigungen 72